This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

Chem. 428.45

MAR 1 2 1900

Harvard College Library

FROM

The Chem. Lab.

7 Mar. 1898.

41316
16e livraison.
Cohoes 428.45
MAR 7 1898
LIBRARY

TRAITÉ DE CHIMIE

MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE,

PAR J. J. BERZELIUS,

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE,

TRADUITE AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR,

PAR MM. HOEFER ET ESSLINGER,

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION QUE PUBLIE M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG.

TOME 6e

AVEC DES NOTES INDIQUANT LES SOURCES A CONSULTER,

PAR M. HOEFER.

PARIS,

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE,

RUE JACOB, N° 56.

1848.

0 928

Paris. — Typographie de Firmin Didot Frères, rue Jacob, 56.

TRAITÉ
DE CHIMIE.

PARIS, — TYPOGRAPHIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES,
RUE JACOB, 56.

TRAITÉ
DE CHIMIE
MINÉRALE, VÉGÉTALE ET ANIMALE,

PAR J. J. BERZELIUS,

SECONDE ÉDITION FRANÇAISE,

TRADUITE, AVEC L'ASSENTIMENT DE L'AUTEUR,

PAR MM. HOEFER ET ESSLINGER,

SUR LA CINQUIÈME ÉDITION QUE PUBLIE M. BERZELIUS

A DRESDE ET A LEIPZIG.

TOME SIXIÈME.

AVEC DES NOTES INDIQUANT LES SOURCES A CONSULTER, PAR M. HOEFER.

PARIS,

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES, LIBRAIRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE,

RUE JACOB, N° 56.

1848 · 51

1850.

Chem. 428.45

483-3

HARVARD COLLEGE
MAR 7 1898
LIBRARY.

Chem. Lab.
(V-VI)

TRAITÉ

DE CHIMIE.

II. BASES ORGANIQUES.

Les plantes renferment des bases de composition organique. Ces bases ne s'y trouvent pas à l'état libre, mais en combinaison avec des acides formant des sels neutres ou quelquefois des sursels. C'est pourquoi ces corps basiques ne furent découverts qu'à une époque où la chimie organique avait déjà fait de notables progrès.

Il y a deux genres de bases contenus dans les plantes. Dans celles du premier genre, il existe une véritable base alcaline, l'ammoniaque. Elle est copulée avec des composés organiques, comme nous l'avons vue copulée avec des composés inorganiques, dans l'acide urénique ammoniacal, dans le chlorure platinique ammoniacal, et dans l'amidure platinique ammoniacal. Nous les appellerons *alcalis végétaux;* on leur donne aussi le nom d'*alcaloïdes* et de *bases végétales*. L'ammoniaque, ainsi copulée, peut éprouver les mêmes changements que si elle était libre : sans perdre sa copule, elle peut se transformer en amide, en ammonium et en oxyde ammonique, ce qui fait que l'alcali végétal peut se constituer de quatre manières différentes. — La séparation des alcalis végétaux n'offre pas de bien grandes difficultés : on les obtient copulés, soit avec l'ammoniaque, soit avec l'oxyde ammonique. Quant à leur origine, les uns sont produits chimiquement dans les végétaux vivants, et on n'est pas encore parvenu à les former artificiellement; les autres sont l'œuvre de l'art, et on n'en a point jusqu'à présent trouvé dans des corps vivants.

Le second genre de bases comprend les oxydes organiques, sus-

ceptibles de former avec les oxydes inorganiques, ou minéraux, des combinaisons neutres, auxquelles manquent tous les caractères des sels.

Ces combinaisons neutres, traitées par des bases minérales puissantes, cèdent, il est vrai, aux dernières leur acide; mais la base, au lieu de se séparer à l'état libre ou sous forme d'hydrate, s'unit aux éléments de l'eau, pour former un composé d'un ordre tout différent. Bien qu'on n'obtienne ainsi que des produits de transformation, l'analyse des combinaisons neutres de ces bases avec des acides inorganiques en donne très-exactement le poids atomique. Ces bases trouveront leur place dans la description des combinaisons qu'elles sont susceptibles de former.

Nous ne traiterons donc ici que des alcalis végétaux. Les composés que ceux-ci produisent avec les acides ont tout à fait les propriétés des sels : l'alcali végétal en est séparé par une base plus forte, et particulièrement par les alcalis minéraux.

Le premier alcali végétal fut découvert, en 1816, par *Sertürner*. Déjà, plusieurs années auparavant, il avait remarqué des propriétés basiques dans un corps cristallin qu'il venait de retirer de l'opium; il lui avait donné le nom de *morphium*.

Cette découverte inattendue produisit alors beaucoup de sensation; car on trouva que cette nouvelle base ne formait pas seulement des sels avec les acides, mais qu'elle rétablissait, comme un véritable alcali, la couleur bleue du papier de tournesol rougi. A partir de cette époque, les chimistes portèrent leur attention, bien plus qu'ils ne l'avaient fait jusqu'alors, sur les précipités que les alcalis donnent dans des infusions de végétaux. Peu de temps après, *Pelletier* et *Caventou* découvrirent des bases analogues dans plusieurs espèces de *strychnos*, dans le *veratrum album*, et dans les écorces de quinquina.— Ces recherches devinrent très-importantes pour la médecine, parce qu'on reconnut, dans les bases ainsi découvertes, les principes actifs de l'opium, des *strychnos*, du *veratrum album* et des écorces de quinquina, et qu'il devint facile d'en doser la quantité avec précision. C'est ce qui avait engagé l'Académie des sciences de Paris à encourager ces découvertes par la proposition de prix considérables.

La recherche des alcalis végétaux fut pendant longtemps une occupation à la mode, et produisit rapidement de nouvelles découvertes; mais il arrivait quelquefois qu'on prenait pour des

alcalis végétaux des corps peu solubles, non basiques, et quelquefois même faiblement acides. Dans certains cas, on prenait même pour des bases végétales, des traces de phosphate ammoniaco-magnésien et de phosphate calcique. Comme les premiers alcalis végétaux se trouvaient être tout à la fois des poisons et des médicaments héroïques, on supposait, pendant quelque temps, ces mêmes propriétés aux autres alcalis découverts par la suite. C'était là une erreur. Quelques-unes de ces bases sont retirées des matières qui sont employées comme aliments; telles sont la théine dans le thé et dans le café, la théobromine dans le chocolat, etc.

Le nombre des bases déjà découvertes est considérable : il est d'environ quatre-vingts et plus même, si l'on y comprend tous les composés auxquels on a tout simplement assigné des propriétés basiques. Mais combien en reste-t-il encore à découvrir !

Extraction des alcalis végétaux. — Il existe des préceptes généraux, applicables à l'extraction de la plupart des bases végétales : on les varie suivant les mélanges dans lesquels ces bases sont engagées.

Les alcalis végétaux sont, à très-peu d'exceptions près, peu ou point solubles dans l'eau, tandis que leurs sels y sont très-solubles. D'ordinaire, ils sont naturellement combinés avec des acides organiques, plus rarement avec de l'acide phosphorique ; et quoique dans cet état ils soient solubles, on a cependant l'habitude, pour mieux s'assurer de leur extraction, d'aciduler préalablement l'eau qui doit servir à la macération avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, rarement avec de l'acide acétique. On continue d'épuiser la matière végétale avec de l'eau ainsi acidulée, jusqu'à ce qu'on voie qu'une nouvelle addition de cette eau, après être restée quelque temps en contact avec la matière, n'est plus précipitée par du bicarbonate sodique ou potassique. On réunit les différentes portions d'eau qui ont servi à l'extraction ; on évapore le tout pour le réduire à un petit volume, et on y précipite la base salifiable, soit par une solution de carbonate ou de bicarbonate alcalin, soit par l'ébullition de la liqueur avec de l'hydrate calcique ou magnésique. On préfère le plus souvent ce dernier moyen, parce que la matière végétale peut contenir du tannin, qui se dépose avec l'alcaloïde si l'on emploie du carbonate alcalin comme précipitant, et complique ainsi l'opération.

L'hydrate calcique ou magnésique se combine, au contraire, avec le tannin, en formant un composé insoluble, qui ne se mêle que mécaniquement au dépôt de l'alcaloïde. On emploie pour cela, généralement, la magnésie, parce qu'il arrive quelquefois que la chaux rend soluble une petite partie de l'alcaloïde; cependant tout se dépose, quand on précipite la chaux par de l'acide carbonique dans la liqueur filtrée.

Le précipité ainsi obtenu contient l'alcaloïde ou base végétale. On le lave, on le dessèche, et on l'épuise avec de l'alcool concentré ou anhydre bouillant : on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Souvent l'alcaloïde se sépare par le refroidissement de la liqueur, et l'on obtient le reste par la distillation de l'alcool. Le résidu que laisse l'alcool se compose ordinairement de phosphate terreux, ou, dans le cas où la précipitation se fait avec de la chaux ou de la magnésie, d'un excès de ces terres en combinaison avec du tannin et d'autres substances organiques colorantes.

L'alcaloïde ainsi séparé est très-rarement pur et incolore. On a indiqué beaucoup de méthodes de décoloration ou de purification. La plus commune consiste à dissoudre la base végétale dans de l'acide sulfurique étendu, ou dans de l'acide chlorhydrique en excès, et à faire bouillir la dissolution avec du charbon animal, préalablement dépouillé de ses phosphates terreux; après quoi on filtre la liqueur décolorée, et on y précipite la base à l'état incolore. Par ce procédé on atteint sans doute, dans la plupart des cas, le but qu'on se propose; mais, en même temps que la matière colorante, il se dépose sur le charbon une certaine quantité d'alcaloïde (salifié); on peut même précipiter ainsi complétement beaucoup de bases (à l'état de sels dans la liqueur), si l'on emploie une quantité suffisante de charbon. Cette méthode de purification, dont l'inconvénient a été signalé assez récemment, doit donc être, sauf quelques cas, proscrite.

Une seconde méthode consiste à faire digérer la liqueur, préalablement saturée par un alcali, avec de l'hydrate aluminique ou ferrique, fraîchement précipité : cet hydrate s'empare généralement de la matière colorante, en formant une combinaison insoluble.

Une troisième méthode consiste à dissoudre l'alcaloïde coloré dans de l'acide acétique étendu, et à mêler la solution avec du

sousacétate plombique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On ajoute ensuite un léger excès du sel plombique, on filtre la liqueur, et on enlève l'excès d'oxyde plombique par du sulfide hydrique : le sulfure plombique se combine avec le reste de la matière colorante, et la liqueur filtre incolore ; au lieu du sel plombique, on peut se servir aussi du chlorure stanneux.

D'après une quatrième méthode, on précipite l'alcaloïde par de l'acide gallotannique, on lave le précipité, et on le dissout dans l'alcool; puis on traite la solution par l'acétate plombique, on filtre, et on précipite l'excès d'oxyde plombique par du sulfide hydrique ; ou bien on mêle le tannate de la base, encore humide, avec de l'hydrate calcique en faible excès, on broie le mélange très-intimement avec de l'eau, on le dessèche, et on enlève l'alcaloïde libre par de l'alcool bouillant.

Enfin, d'après une dernière méthode, on traite la liqueur contenant l'alcaloïde à l'état de sel coloré par une solution de biiodure potassique : il se précipite une combinaison de l'iode avec l'alcaloïde, que l'on extrait d'après le procédé qu'on indiquera plus bas.

Après avoir obtenu, par l'une de ces méthodes, un sel pur, on en précipite la base, en traitant la liqueur par un alcali ; on dissout le précipité dans de l'alcool, et on le fait cristalliser, si la chose est possible.

Propriétés générales des alcaloïdes. — Les alcalis végétaux se ressemblent presque tous par leurs propriétés. La plupart sont blancs ou incolores; quelques-uns sont jaunes, rouges, rarement bleus ou bruns. La plupart aussi cristallisent; ceux auxquels cette propriété manque offrent l'aspect d'une poudre amorphe, ou bien ils sont liquides, et ressemblent à des huiles volatiles. Leur saveur est en général amère; les alcaloïdes, presque insolubles dans l'eau, sont en même temps presque insipides : cependant leurs solutions sont amères, et leurs sels le sont plus encore. Les alcaloïdes non volatils sont inodores; ceux qui se volatilisent ont une odeur pénétrante, en général désagréable, et propre à chaque espèce. La majorité de ces bases végétales ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide; un très-petit nombre exerce une réaction alcaline sur le curcuma. Beaucoup de ces bases, qui ne réagissent pas sur le papier rouge de tournesol, exercent une réaction alcaline sur du papier coloré en rouge

par des fleurs de dahlia. Quelques-unes d'entre elles sont sans réaction alcaline, même sur la matière colorante des dahlias. Pour faire ces expériences d'une manière convenable, il faut opérer avec des solutions alcooliques : souvent la réaction ne se manifeste qu'après l'évaporation de l'alcool.

La plupart des alcaloïdes sont à peu près insolubles dans l'eau ; un très-petit nombre se dissout même dans l'eau froide. On les dissout généralement, dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid ; ils sont surtout solubles dans l'alcool anhydre. Les uns se dissolvent dans l'éther, les autres ne s'y dissolvent pas. Lorsque plusieurs alcaloïdes coexistent dans une même plante, il arrive très-fréquemment que l'un se dissout dans l'éther, tandis que l'autre ne s'y dissout pas, ce qui offre un excellent moyen de séparation.

Ils se combinent avec les acides pour former des sels généralement solubles dans l'eau ; l'alcool et l'éther en dissolvent aussi un certain nombre. Ces sels ont une saveur amère, qui rappelle exactement celle de la base, mais qui est beaucoup plus prononcée, et souvent insupportable. C'est ici le contraire de ce qui a lieu pour les sels minéraux, où la saveur de la base est neutralisée par l'acide. La cause en est que la saveur y tient à la copule, qui accompagne seulement l'ammoniaque formant avec l'acide un sel soluble. La plupart de ces sels cristallisent ; d'autres n'offrent aucun indice de cristallisation. Lorsque la base est franchement alcaline, les sels qu'elle forme sont d'ordinaire complétement neutres ; les bases faibles produisent au contraire des sels à réaction acide. Quelques alcaloïdes ont une tendance à former des sous-sels, tandis que d'autres donnent des sursels.

Pendant leur combinaison avec les *hydracides*, l'hydrogène de ceux-ci se porte sur l'ammoniaque de la base pour la transformer en ammonium, absolument comme si l'ammoniaque était libre. Les alcaloïdes absorbent le gaz acide chlorhydrique, souvent avec beaucoup de violence ; la masse s'échauffe, et il se produit du chlorure ammonique neutre, en combinaison avec la copule de la base. Dans quelques cas, le sel ainsi formé peut absorber encore du gaz acide chlorhydrique, et donner naissance à un sursel. Pendant longtemps on s'était servi de l'augmentation de poids qu'un alcaloïde anhydre éprouve par la saturation du gaz acide chlorhydrique, pour en déterminer le poids atomique. — Quand on mêle la solution d'un de ces sels organiques avec une solution de bi-

iodure potassique, il se dissout, dans la liqueur, un sel potassique, tandis qu'il se forme un précipité brun foncé, composé de biiodure ammonique, uni à la copule de la base. Ces combinaisons sont si peu solubles dans l'eau, que l'alcaloïde peut être par là complétement précipité. On les obtient aussi en traitant la base par de l'iode libre; mais alors, par suite d'un changement moléculaire, l'ammoniaque de l'alcaloïde se convertit en ammonium. On obtient ainsi un suriodure peu soluble, un monoiodure de la copule dissous dans la liqueur, et des produits de transformation venant de la partie de la base, dont l'hydrogène a servi à la production de l'ammonium. Ces combinaisons furent découvertes par *Pelletier*. Plus tard, *Bouchardat* parvint à les préparer à l'aide du biiodure potassique, sans destruction partielle de la base; il les trouva si insolubles, qu'il recommandait l'emploi du biiodure potassique comme le meilleur moyen de précipiter un alcaloïde sans perte dans un mélange. Les précipités ainsi obtenus sont, en effet, insolubles dans l'eau, et peu solubles dans l'alcool à froid; mais ils se dissolvent dans l'alcool bouillant, et se déposent, par refroidissement, en lamelles jaunes. Ils ne sont pas décomposés par les acides étendus; les alcalis ne les décomposent qu'à la température de l'ébullition. Mais comme l'alcali (potasse ou soude), avant de s'unir à l'iode, doit perdre de l'oxygène qui altère la composition de la copule, il faut employer un autre mode de séparation : on mêle le précipité avec de l'eau, on y ajoute quelques gouttes d'un acide libre, et on y introduit de la limaille de zinc et de fer; le métal s'unit à l'excès d'iode, et le tout se dissout. En traitant la liqueur par de l'ammoniaque, on précipite tout à la fois l'alcaloïde et l'oxyde métallique; en épuisant le dépôt par l'alcool, on dissout l'alcaloïde, en laissant l'oxyde métallique.

Pendant la combinaison des alcaloïdes avec les *oxacides*, l'ammoniaque s'approprie les éléments de 1 atome d'eau en se transformant en oxyde ammonique, qui sature l'oxacide pour former un oxysel ammonique en combinaison avec la copule. Plusieurs alcaloïdes se combinent avec l'*eau*, soit avec 1 atome pour former un oxyde ammonique copulé, soit avec plusieurs atomes pour former un hydrate d'oxyde ammonique copulé. Ce sont ces alcaloïdes qui ont d'ordinaire les plus fortes réactions alcalines. Quelques-uns perdent leur eau d'hydratation à une température plus

basse que l'atome d'eau, qui transforme l'ammoniaque en oxyde ammonique.

Les bases végétales à l'état de sels sont précipitées par les alcalis et les terres alcalines. Il y en a qui précipitent l'alumine et l'oxyde ferrique. La plupart contre-balancent, par leur affinité, celle des oxydes métalliques proprement dits, de sorte qu'il n'y a pas de précipitation. Ainsi, par exemple, leurs dissolutions sont miscibles avec le sous-acétate plombique, sans qu'elles soient précipitées par un excès d'oxyde plombique. Quelques-unes de ces bases végétales, à l'état sec, et avec le concours de la chaleur, expulsent l'ammoniaque du sel ammoniac; mais l'intervention de la chaleur l'emporte ici sur l'action électro-négative. C'est ainsi qu'on voit des bases assez faibles déplacer l'ammoniaque, en la faisant dégager à l'état de gaz.

Nous allons faire connaître ici l'action de deux acides organiques sur les alcaloïdes.

1° *Action de l'acide tartrique.* Les tartrates à bases minérales se comportent, comme on sait, différemment avec les alcalis caustiques : les uns sont précipités, les autres ne le sont pas; enfin, dans d'autres, le précipité d'abord produit se dissout par une nouvelle addition d'alcali caustique. *Oppermann* a fait voir que les mêmes différences se présentent aussi pour les bases végétales : les unes, à l'état de tartrates, sont précipitées, tandis que d'autres restent en dissolution dans la liqueur, et ne sont pas épuisées par les alcalis. Ceci peut fournir un bon moyen pour séparer les alcaloïdes l'un de l'autre, quand ils se trouvent mélangés. Ainsi, *Oppermann* a trouvé que dans un mélange de strychnine et de brucine, la première seule est précipitée, tandis que la dernière reste soluble quand on mêle le tartrate avec de l'hydrate potassique en excès. Dans un mélange de quinine et de cinchonine, c'est la dernière qui seule se précipite. Dans un mélange de morphine et de narcotine, la première reste seule en dissolution. *Oppermann* n'a étudié ce moyen de séparation que dans un très-petit nombre de cas; il se peut qu'en le généralisant davantage, on arrivera facilement à la découverte de nouvelles bases végétales.

2° *Action des tannins, et particulièrement de l'acide gallotannique.* Les tannins, et surtout l'acide gallotannique, précipitent les alcaloïdes de leurs dissolutions, presque plus complétement qu'aucun autre réactif. On a donc là un excellent moyen de déceler

l'existence de ces bases par leur précipitation. Les alcaloïdes, engendrés dans l'organisme vivant, sont tous précipités par l'acide gallotannique; et, parmi les alcaloïdes artificiels, il n'y en a qu'un seul qui ne soit pas précipité par là. Comme les gallotannates ainsi obtenus sont tous semblables entre eux, nous allons en faire ici l'histoire, afin d'éviter des redites.

D'abord, le mieux est d'employer comme précipitant l'acide gallotannique pur. On peut aussi employer pour cela une infusion de noix de galle, pourvu qu'elle soit fraîchement préparée. Mais lors même que la solution de la base serait incolore, on obtiendrait néanmoins un précipité coloré. L'infusion de noix de galle perd, au bout de quelque temps, la propriété de précipiter certains alcaloïdes, tandis qu'elle ne cesse pas d'en précipiter d'autres. Il faut donc avoir soin d'en éviter l'emploi, afin de prévenir toute erreur.

Les gallotannates végétaux ont été étudiés par *O. Henry*. Préparés avec l'acide pur, ils sont incolores, et deviennent jaunâtres par l'infusion des noix de galle. Ils se dessèchent à l'air en une poudre qui renferme de l'eau chimique, et offre souvent une odeur de moisissure. Chauffés, ils fondent en une matière résinoïde molle, d'un éclat nacré, qui, par le froid, devient cassante et pulvérisable. Presque insoluble dans l'eau froide, cette masse se dissout sensiblement dans l'eau bouillante. La solution a une saveur astringente; par le refroidissement, le produit dissous vient nager à la surface du liquide, sous forme d'une masse résineuse.

Les gallotannates se dissolvent aussi dans l'alcool bouillant, de 0,88 densité et au-dessous; la solution est précipitée par l'eau. Ils sont peu solubles dans l'éther. La solution a une saveur plutôt astringente qu'amère, et laisse, après l'évaporation, un composé non cristallin. Ils se dissolvent aussi dans quelques acides étendus. Exposés à l'air, ils se transforment lentement, aux dépens de l'oxygène de ce dernier, en gallates, en même temps qu'il se développe du gaz acide carbonique; et alors ils sont devenus en grande partie solubles dans l'eau.

Les gallotannates sont décomposés par les hydrates terreux et métalliques; la base végétale, devenue libre, peut alors être enlevée par l'alcool. Ils sont décomposés par une solution de gélatine, mais pas assez complétement pour obtenir les bases pures et cristallisées. Tous ces précipités sont, d'après *Henry*, des bigallates,

Sels doubles. Les sels à bases végétales ont, comme les sels à ammonium copulé, une tendance à former des sels doubles avec les sels de cuivre, de mercure, d'argent, de platine, d'or, et peut-être de plusieurs autres métaux. Ces sels doubles sont préparés en mélangeant ensemble les sels simples; ceux qui sont insolubles se précipitent, les autres cristallisent dans une solution concentrée. Parmi ces sels doubles, celui obtenu avec le chlorure platinique est surtout remarquable en ce qu'on s'en sert généralement pour déterminer le poids atomique des bases. Les sels doubles platiniques se préparent le mieux en mêlant le chlorure à base végétale avec une solution de chlorure platinique. Il faut toujours y ajouter un léger excès d'acide chlorhydrique, parce que, sans altérer la composition du sel, il précipite les bases qui, comme la quinine, peuvent, à l'état de soussels solubles, être mêlées de sel double platinique. Mais il faut éviter d'employer un excès de chlorure platinique, parce que, dans beaucoup de cas, il pourrait décomposer la copule et altérer les résultats de l'analyse.

On peut aussi préparer ces sels doubles platiniques avec les solutions des oxysels à bases végétales; mais alors il est nécessaire d'y ajouter de l'acide chlorhydrique, parce que les oxacides ne se combinent que difficilement avec l'oxyde platinique, qui doit prendre naissance lorsque la base végétale s'empare du chlore du chlorure platinique. Les sels doubles platiniques sont jaunes comme le chlorure platinique ammoniacal, mais avec des nuances diverses; ils sont la plupart peu solubles dans l'eau froide; ils sont un peu plus solubles dans l'eau bouillante, où ils cristallisent par le refroidissement. Les cristaux sont généralement anhydres, et contiennent, sauf un très-petit nombre d'exceptions, 1 atome de chaque sel. En brûlant une quantité pesée d'un de ces sels doubles, desséché à + 100°, on a pour résidu du platine pur, pesable. On trouve ainsi que le poids du platine est à celui du sel brûlé comme le poids de 1 atome de platine est au poids atomique du sel double. En soustrayant, du total du poids atomique = 2574,40, le poids de 1 équivalent d'hydrogène de l'ammonium, on a le poids atomique de la base anhydre, indiqué par l'excédant du poids atomique du sel double. *Liebig* employa d'abord cette méthode en 1838, pour déterminer exactement le poids atomique des alcaloïdes; et ce n'est que depuis cette époque que nous avons quelques notions certaines de la composition de ces corps.

Voici un autre point d'analogie des alcaloïdes avec les sels ammoniques : On sait que les sels de cuivre, de mercure, d'argent, de platine, etc., forment, avec l'ammoniaque, des composés plus ou moins solubles. On obtient des composés semblables en mêlant les solutions de ces sels métalliques avec une solution alcoolique d'alcaloïde. Il est bon de faire remarquer que ces composés ne sont pas des sels doubles, mais des combinaisons de l'alcaloïde avec le sel métallique.

Dans quelques alcaloïdes puissants, l'ammoniaque peut être convertie par le sulfide hydrique en sulfure ammonique, qui forme ensuite un sulfosel soluble dans l'eau en se combinant avec le sulfide hydrique. Mais ces sulfosels sont peu stables, et ne sont connus qu'en dissolution. On a d'ailleurs fait peu d'essais pour les préparer.

Dans certains cas, un sel végétal peut se modifier de telle façon que 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec 1 équivalent d'oxygène de l'acide pour former de l'eau, en donnant ainsi naissance à une amide qui reste unie à la copule.

Le mode de *composition* des alcaloïdes n'était pas d'abord facile à soupçonner. Plus tard, on trouva par l'analyse qu'ils renferment tous du nitrogène ; et *Robiquet* se fit le défenseur de l'opinion d'après laquelle le principe basique d'un alcaloïde était l'ammoniaque. Mais cette opinion ne fut pas généralement accueillie, parce qu'on ne pouvait éliminer l'ammoniaque que par la distillation sèche, ou par des opérations qui ont pour effet de dégager de l'ammoniaque des corps nitrogénés. D'un autre côté, on ne réussit pas davantage à faire considérer les alcaloïdes comme des oxybases, parce que, à l'état de sels, l'oxygène de l'acide n'était pas toujours un multiple de celui de la base. On avait, au contraire, constaté que, dans les sels végétaux analysés, les atomes d'oxygène de la base étaient tantôt en même nombre, tantôt en nombre plus grand que ceux de l'acide. Enfin, on avait trouvé des bases qui ne contenaient pas du tout d'oxygène.

Liebig observa, en 1830, que la capacité de saturation des alcaloïdes qu'il avait analysés était en rapport avec le nitrogène qu'ils contenaient, et que la quantité de la base végétale qui sature 1 atome d'acide sulfurique renferme 1 équivalent de nitrogène. Il remarqua, en outre, qu'un atome de sulfate complétement desséché renfermait, comme pour les sels à base d'ammoniaque,

1 atome de base, 1 atome d'acide, et 1 atome d'eau. On pouvait donc penser que, dans la base végétale, le nitrogène était uni à de l'hydrogène pour former de l'ammoniaque. Mais il s'efforça, par des expériences en partie fort ingénieuses, de prouver que cette opinion était inexacte, parce que, 1° on ne peut obtenir de l'ammoniaque que par la destruction même de la base; 2° en mêlant du cyanate argentique avec des chlorures à bases végétales, on obtient du chlorure argentique et des cyanates à bases végétales. Or, s'il y avait eu de l'ammoniaque comme principe basique, il se serait formé du cyanate ammoniacal, dont la solution légèrement chauffée aurait donné de l'urée. La combinaison végétale, chauffée dans de l'eau, ne donnait aucun indice d'urée; mais l'acide cyanique se décomposait comme s'il avait été uni à une oxybase. Ces expériences, à l'époque où elles furent faites, devaient en effet servir à combattre l'opinion établie; mais on sait depuis que l'urée (oxyde urénique ammoniacal) est de l'ammoniaque copulée, quoique peu stable. Or, lorsque l'ammoniaque se trouve déjà unie à une copule avec beaucoup d'affinité, elle ne peut évidemment pas l'abandonner, pour se porter sur une autre copule qui aurait dû être produite aux dépens de l'acide cyanique. En définitive, le résultat de ces expériences confirme l'opinion d'abord combattue. 3° Un peu plus tard, *Liebig* essaya de démontrer que l'on peut obtenir le sulfate strychnique sans son atome d'eau, ce qui ne pourrait être, s'il fallait le regarder comme renfermant du sulfate ammonique. Mais, quelques années après, *Regnault* fit voir que c'était là une erreur; que, dans les sels végétaux formés par les oxacides, il y avait toujours un atome d'eau, dont l'élimination entraînerait la décomposition du sel, et que, dans les sels formés par les hydracides, l'hydrogène de ces derniers s'y trouve toujours comme partie constitutive.

En m'appuyant des recherches de *Liebig*, j'avais, dès 1837, essayé de montrer que les alcaloïdes sont des combinaisons d'ammoniaque avec des corps organiques qui, à l'état de sels, ne sont plus séparés par les bases. Il n'était pas encore alors nettement question de combinaisons copulées. Cette théorie fut enfin mise hors de doute lorsqu'on parvint à former des alcaloïdes artificiels, en unissant directement l'ammoniaque à un autre corps jouant le rôle de copule. Nous en citerons plus loin des exemples.

Cependant nous devons faire remarquer que cette théorie, bien

que confirmée depuis une dizaine d'années par des preuves suffisantes, n'a jamais été adoptée; et, excepté quelques allusions de *Will*, elle n'a été ainsi exposée par aucun des chimistes qui se sont occupés de la constitution des bases végétales. Dans cet intervalle, la doctrine métaleptique des types prit naissance, se développa et fut presque généralement admise, bien que sans fondement : faute d'une appréciation exacte de la composition des alcaloïdes, on mit en avant les phénomènes de substitution pour renverser l'édifice théorique de la chimie.

Copules des alcalis végétaux. Nous venons de montrer que les alcaloïdes ou alcalis végétaux sont des bases composées d'ammoniaque unie à un corps organique : nous allons y ajouter encore quelques mots. On ne connaît jusqu'ici qu'un très-petit nombre de copules à l'état isolé; mais on arrive facilement à connaître leur composition empirique en déduisant 1 équivalent d'ammoniaque des éléments qui composent 1 atome de l'alcaloïde; ce qui reste exprime la composition empirique de la copule. Mais celle-ci est généralement très-variable. Tantôt la copule est un carbure hydrique, tantôt c'est un radical composé, tantôt enfin une combinaison de carbone, d'hydrogène et de nitrogène. Dans ces cas, les alcaloïdes ne renferment pas d'oxygène. Cependant le plus grand nombre de copules consiste en un oxyde organique composé, soit de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, soit de carbone, de nitrogène et d'oxygène. Il est impossible de déterminer sous quelle forme le nitrogène existe dans ces oxydes. Quoi qu'il en soit, si l'on admet, par exemple, que dans les bases platiniques l'ammoniaque se trouve copulée avec un composé organique contenant de l'amide $=NH^2$, on pourra presque affirmer, par analogie, qu'il se trouve aussi une amide dans les copules des alcaloïdes renfermant un équivalent de nitrogène. Dans quelques cas cependant, le nitrogène y existe très-probablement sous forme d'acide nitreux, s'unissant à un oxyde pour former un corps neutre. Il n'y a pas de contradiction lorsqu'un corps analogue aux sels forme avec l'ammoniaque une combinaison copulée; car nous trouvons des copules dans d'autres bases, qui sont des haloïdes correspondants. Ainsi, dans beaucoup de ces bases, l'hydrogène peut être, équivalent pour équivalent, échangé, par exemple, contre du chlore; la copule se convertit par là en un chlorure ou oxychlorure, sans abandonner la combinaison avec l'ammoniaque. L'ammoniaque, mise

en contact avec de l'huile volatile de moutarde, donne naissance à une base cristalline, et on ne peut plus séparer l'une de l'autre les parties constituantes. Or, l'huile de moutarde est le rhodanure d'un radical organique que nous apprendrons plus loin à connaître sous le nom d'*allyl*. Dans la base cristalline ainsi obtenue, la rhodaline, la copule est donc une combinaison haloïde, mais formée par un corps halogène composé. En résumé, les copules sont des radicaux organiques, des oxydes, peut-être des sulfures, des composés amidoïdes, des composés haloïdes, et même des combinaisons d'un oxyde organique avec un acide organique ou minéral.

Transformations des alcaloïdes. Les modifications que les alcaloïdes peuvent éprouver dans leur composition portent principalement sur la copule; et ces modifications s'effectuent tout aussi facilement, quelquefois plus facilement, lorsque l'ammoniaque y est combinée avec un acide. Les copules peuvent être modifiées de plusieurs manières différentes; mais c'est là un sujet qui n'a pas encore été suffisamment étudié. Quelquefois la copule, en échangeant tel ou tel élément, se transforme en un autre corps qui reste en combinaison avec l'ammoniaque pour former un nouvel alcaloïde. Lorsque la copule se compose d'un grand nombre d'atomes élémentaires, il arrive souvent que par l'action des réactifs elle se dédouble en plusieurs corps nouveaux, dont celui qui sert de copule à l'ammoniaque donne naissance à une nouvelle base, tandis que les autres sont des produits de transformation exempts d'ammoniaque. Il paraît donc, d'après le petit nombre d'expériences jusqu'à présent entreprises, qu'on pourrait obtenir, par des procédés de transformation, une série d'alcaloïdes nouveaux.

1° *Action de l'air.* Dans quelques alcaloïdes, la copule est sujette à l'influence de l'air. Dans ce cas, il y a d'ordinaire coloration : l'alcaloïde se colore, soit à l'état libre, soit en combinaison avec les acides. Cependant la plupart des alcaloïdes ne sont pas modifiés par l'air. La base végétale ainsi altérée conserve généralement sa coloration, même en combinaison avec les acides. Si l'altération est plus profonde, le produit cesse d'être une copule, de manière que le sel ammonique devient libre.

2° *Action des corps halogènes. Pelletier* trouva, en 1836, qu'en faisant arriver du gaz chlore sur des bases telles que la strychnine, la quinine, la cinchonine, en dissolution dans de l'acide chlorhy-

drique, il se précipite une poudre cristalline renfermant plus de chlore que n'en contenait le chlorure employé ; mais il ne réussit pas à découvrir le mode de composition du corps ainsi obtenu. Il trouva, en outre, qu'en faisant arriver le gaz chlore sur de la strychnine libre, en suspension dans l'eau, on obtient le même précipité chloré, en même temps qu'un sel qui reste dissous dans la liqueur, et qui est en tout semblable à celui formé par la combinaison directe de la strychnine avec l'acide chlorhydrique. Une trop grande quantité de chlore détruit le nouveau composé en donnant naissance à d'autres produits de transformation. Ce ne fut qu'en 1845 que *Hofmann* fit connaître la clef de ces recherches. L'isatine, produit de transformation de l'indigo, donne, par la distillation sèche avec l'hydrate potassique, un alcaloïde volatil qui a reçu le nom d'aniline. Si l'on substitue dans l'isatine 1 équivalent de chlore ou de brôme à 1 équivalent d'hydrogène, et qu'on distille de même avec l'hydrate potassique la chloro ou bromo-isotine ainsi formée, on obtient des chloro ou bromo-bases qui sont à l'aniline ce que la chloro ou bromo-isatine sont à l'isatine non altérée, c'est-à-dire qu'il y a 1 équivalent d'hydrogène échangé contre 1 équivalent du corps halogène. *Hofmann* ainsi que *Liebig* pensèrent que ce fait devait porter un coup mortel à la théorie électrochimique, puisque des corps aussi éminemment électro-négatifs que le chlore et le brôme pouvaient se substituer à l'hydrogène sans changer les propriétés basiques du composé. Mais aucun de ces chimistes n'accordait quelque attention à la composition rationnelle des alcaloïdes ; car ils admettaient que tous les éléments y concourent également aux propriétés de base. Cependant la chlorobase trouvée par *Hofmann* n'était pas la première découverte de ce genre : déjà en 1838 *Gros* avait fait connaître le chloro-amidure platinique ammoniacal, dont nous avons parlé à l'histoire du platine.

Hofmann démontra, dans un travail bien fait, que la copule d'un alcaloïde peut échanger de l'hydrogène contre un corps halogène, et donner ainsi naissance à une combinaison haloïde, sans perdre la propriété de servir de copule à l'ammoniaque, de même que nous avons vu des acides modifier leurs copules sans perdre leur rôle d'acides.

Ceci explique en même temps les recherches de *Pelletier*, qui avaient présenté des échanges semblables : le précipité obtenu par

l'action du chlore était une chloro-base qui donne, d'après ce que l'on sait, des sels peu solubles, et se détruit complétement par l'influence prolongée du chlore. *Laurent* répéta ensuite les expériences de *Pelletier*, et les confirma pour les sels de cinchonine.

Probablement la plupart des alcaloïdes, soumis à des opérations convenables, peuvent produire des chloro ou bromo-bases. Mais ces changements n'ont pas lieu pour toutes les bases végétales, car les expériences de *Pelletier* font voir que la brucine se modifie d'une tout autre manière par l'action du chlore. L'action du brôme est, d'après les résultats jusqu'à présent connus, tout à fait identique à celle du chlore : les bromo-bases ressemblent tellement aux chloro-bases, que l'on ne saurait les distinguer les unes des autres que par l'analyse.

Nous avons déjà vu que l'iode agit différemment en formant, avec l'ammonium de l'alcaloïde, des suriodures.

3° *Action des acides.* a. L'*acide sulfurique concentré* à chaud détruit en général les copules des alcaloïdes ; le mélange devient brun ou noir. Mais ces expériences ont été rarement poussées plus loin.

b. L'*acide nitrique* concentré et en excès décompose, dans la plupart des cas, la copule, en produisant de l'acide oxalique et un acide nitrique copulé, tel que l'acide picronitrique. Ce mode de transformation n'a pas non plus été suffisamment étudié ; on a trouvé que, dans certaines bases, la copule, soumise à une faible influence de l'acide nitrique, ne se modifie pas assez pour abandonner l'ammoniaque : de là des alcaloïdes nouveaux, qui diffèrent entre eux suivant l'action inégale de l'acide nitrique.

c. L'*acide sulfurique associé aux oxydes* donne des produits de transformation, dont nous avons donné un exemple à l'article *Acide opianique.* Quand on fait bouillir un sulfate à base végétale avec de l'oxyde puce de plomb, et qu'on y ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique jusqu'à destruction de la base, on voit l'acide sulfurique se combiner avec l'oxyde plombique, dont l'excès d'oxygène se porte sur les éléments de l'alcaloïde. On est sûr que la destruction de l'alcaloïde est complète, lorsqu'un échantillon du liquide n'est plus précipité par l'ammoniaque. On évite l'emploi d'une plus grande quantité d'acide sulfurique qu'il ne faut pour décomposer la base ; on filtre la liqueur, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité ; les produits de transformation restent. De

semblables produits ont été en partie préparés et étudiés par *Émile Marchand;* nous en parlerons à propos de l'histoire de chaque alcaloïde. Si l'on emploie une trop grande quantité d'acide sulfurique, on obtient des produits plus profondément altérés, et dont la composition est variable.

4° *Action de l'hydrate potassique.* Par une solution très-concentrée bouillante d'hydrate potassique, on détruit la copule de beaucoup d'alcaloïdes; il se développe de l'ammoniaque, qui s'en va avec les vapeurs d'eau. Les détails de ces transformations ont été peu étudiés.

5° Par la *distillation sèche*, on décompose en général les bases non volatiles; il se dégage de l'ammoniaque, accompagnée de produits empyreumatiques. Dans quelques cas, on obtient ainsi des produits basiques, dans lesquels l'ammoniaque est copulée avec un corps volatil. Cependant ceci n'a guère lieu que par une addition d'hydrate potassique ou d'une autre base puissante; on absorbe par là tout l'acide carbonique qui s'opposerait à la combinaison de l'ammoniaque avec la copule. C'est ainsi que la strychnine, la quinine et la cinchonine donnent, par la distillation sèche avec l'hydrate potassique, la base volatile appelée *leucoline.*

Usages des alcaloïdes. Beaucoup d'alcaloïdes, surtout à l'état de sels, sont employés en médecine; ils appartiennent à la classe des remèdes héroïques. Plusieurs de ces bases sont, même à très-petite dose, des poisons violents et dangereux; mais le plus grand nombre est sans usage, et ne sont qu'un objet d'investigations scientifiques.

Symboles. Les symboles, espèces d'abréviations, désignent d'une manière commode la composition des alcaloïdes; ils sont, sur ma proposition, depuis longtemps en usage. Comme pour les acides végétaux, ils consistent dans l'emploi des initiales, auxquelles on ajoute, en cas de confusion, la seconde lettre du nom. On place au-dessus du nom de la base le signe +, pour exprimer la propriété électro-positive du composé, de même qu'on met au-dessus des initiales des acides le signe —, pour en indiquer les propriétés électro-négatives. Mais ces symboles ne suffisent plus pour représenter l'état où l'ammonique se trouve dans la combinaison. Je me servirai donc d'un autre moyen pour atteindre le but proposé.

Les premières lettres du nom d'une base seront en caractères *italiques*; elles indiqueront la copule, à laquelle s'ajoutera ensuite,

en caractères romains, Ak pour l'ammoniaque, Am pour l'ammonium, et Ȧm pour l'oxyde ammonique. Lorsque l'ammoniaque existe sous forme d'amide, on se servira du symbole Ad. Exemples :

mph Ak = morphine-ammoniaque (*morphine*).

mph Am Cl = chlorure morphico-ammonique (*chlorure morphique*).

mph Am Cl + Pt Cl^2 = chloroplatinate morphico-ammonique (*chlorure platinico-morphique*).

mph Ȧm $\dddot{S}$ = sulfate morphico-ammonique (*sulfate morphique*).

Hg Cl + *mph* Ak = chloro-mercurate morphico-ammonique (*chlorure mercurico-morphique*).

an Ad + $\ddot{C}$ = oxanilinamide (*oxaniline*) (1).

J'arrive maintenant à la description des alcaloïdes jusqu'à présent connus.

Morphine (2).

L'opium est le suc laiteux desséché qui s'écoule par incision des têtes de pavot, et fournit à la médecine un des remèdes les plus utiles. Il contient deux bases salifiables, ayant beaucoup de rap-

(1) La langue française ne se prêtant pas, comme la langue allemande, à une nomenclature aussi complexe, qui d'ailleurs ne repose que sur une théorie, nous nous en tiendrons aux noms anciens, que tout le monde comprend. Ainsi nous dirons : *Sulfate morphique*, au lieu de *sulfate morphico-ammonique* (*Schwefelsaures Morphianammonium-Oxyd*); *Chlorure morphique*, au lieu de *chlorure morphico-ammonique* (*Morphin-Chlorammonium*), etc.

(2) Voyez : *Préparation de l'acide opiique pur, et découverte d'un nouveau principe de l'opium*, par Sertürner. (Journal de Trommsdorff, t. XIV, p. 47.) En allemand.

Sur l'opium et son principe cristallisable, par Sertürner. (Ibid., t. XX, p. 99.) En allemand.

Analyse de l'opium; découverte de la morphine comme principe essentiel de l'opium, par Sertürner. (Gilbert, Annales de chimie et de physique, nouvelle série, t. LV, p. 56.) En allemand.

Observations sur le mémoire de M. Sertürner, relatif à l'analyse de l'opium, par Robiquet. (Annales de chimie et de physique, t. V, p. 274.)

Examen de l'opium indigène, et réclamation, en faveur de M. Séguin, de la découverte de la morphine, par Vauquelin. (Annales de chimie et de physique, t. IX, p. 282.)

Action de la morphine sur l'économie animale, par Orfila. (Annales de chimie et de physique, t. V, p. 288.)

Mémoire sur l'opium, par Armand Séguin. (Annales de chimie, t. XCII, p. 225.)

Mémoire sur la possibilité de reconnaître par les moyens chimiques la présence de

port l'une avec l'autre. L'une, découverte en 1803 par *Derosne*, a été appelée pendant longtemps *Sel de Derosne;* l'autre a été trouvée en 1804 simultanément par *Sertürner* et par *Séguin;* mais ni l'un ni l'autre de ces chimistes ne remarqua alors ses propriétés alcalines. En 1816, *Sertürner* fit un nouveau travail à ce sujet, et

l'acétate de morphine chez les animaux empoisonnés par cette substance, par Lassaigne. (Annales de chimie et de physique, t. XXV, p. 102.)

Analyse du suc de pavot, et découverte de nouveaux alcalis végétaux, par Peschier. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. V, p. 76.) En allemand.

Analyse de la morphine, par Thomson. (Ann. of philos., juin 1820.)

Remarques sur le mémoire de M. Robiquet relatif à l'opium, par Sertürner. (Annales de Gilbert, t. LVII, p. 183.) En allemand.

Preuves que la morphine se combine avec l'acide carbonique pour former un sel cristallin, par Choulant. (Annales de Gilbert, t. LIX, p. 412.) En allemand.

Recherches sur la morphine et l'acide méconique, par A. Vogel. (Repert. f. pharmacie, t. IV, p. 37.)

Recherches sur la morphine, par Pettenhofer. (Repert. f. pharmacie, t. V, p. 141.)

Mémoire sur un réactif propre à indiquer la présence des sels de morphine dissous dans un liquide, par Dublanc. (Journal de pharmacie, t. X, p. 425.)

Nouveau procédé pour la préparation de la morphine, etc., par Faure. (Journal de pharmacie, t. XV, p. 568.)

Essais pour reconnaître la morphine dans le coquelicot, par Riffard. (Journal de pharmacie, t. XVI, p. 547.)

Remarques sur le procédé d'extraction de la morphine proposé par O. Henry et Plisson, par Dublanc. (Journal de chimie médicale, t. IV, p. 537.)

Note sur la fermentation de l'opium appliquée à l'extraction de la morphine, par Blondeau. (Journal de chimie médicale, t. VI, p. 97.)

Rapport fait à l'Académie de médecine sur un procédé proposé par M. Blondeau pour extraire la morphine de l'opium, par Guibourt et Robiquet. (Journal de chimie médicale, t. VI, p. 100.)

Procédé pour extraire la morphine des capsules sèches du pavot indigène, par Tilloy. (Journal de pharmacie, t. XIII, p. 31.)

Sur l'acétate de morphine, par Dublanc jeune. (Journal de pharmacie, t. XIII, 261.)

Procédé pour extraire la morphine pure de l'opium sans l'emploi de l'alcool, par Henry fils et Plisson. (Journal de pharmacie, t. XIV, p. 241.)

Notice sur l'extraction de la morphine des capsules sèches du pavot, par L. Winckler. (Repert. f. pharmacie, t. XXXIX, p. 468.)

Rapport sur un nouveau procédé de Grégory pour extraire la morphine de l'opium, par Robiquet. (Journal de pharmacie, t. XIX, p. 156.)

Nouveau procédé pour obtenir la morphine, par A. Galvani. (Extr. de la Bibl. universelle de Genève, janv. 1832.)

Sur la préparation de la morphine, par F. Preuss. (Annales de Liebig, t. XXVI, p. 93.)

Réaction des sels ferriques de la morphine, par J. Fuchs. (Repert. f. pharmacie, t. LXXI, p. 265.)

(*Note du traducteur.*)

prouva que le corps cristallin qu'il avait découvert jouissait de propriétés basiques : il lui donna le nom de *morphium*, qu'on a changé plus tard en celui de *morphine*.

Il existe beaucoup de procédés pour préparer la morphine, et il serait inutile de les décrire tous, j'observerai seulement que, dans la plupart de ces procédés, on n'a pas fait attention aux précautions qu'on doit prendre pour obtenir la morphine exempte des autres bases.

Sertürner préparait la morphine en délayant l'opium dans l'acide acétique étendu, épuisant par l'eau la masse ramollie, et précipitant par l'ammoniaque la liqueur préalablement concentrée. Par ce moyen, il obtenait la morphine sous forme d'un précipité gris, mêlée évidemment avec de la narcotine, et difficile à séparer de la matière colorante qui en altère la pureté.

Robiquet a proposé de concentrer fortement l'infusion d'opium, et de la faire bouillir pendant un quart d'heure avec une quantité de magnésie égale à 2 pour 100 du poids de l'opium. La magnésie n'est préférable aux autres alcalis qu'en ce qu'un excès de cette terre est sans action sur les autres corps dissous ; l'ammoniaque présente le même avantage : mais *Robiquet* voulut éviter de s'en servir, afin de se convaincre que les propriétés basiques du précipité ne provenaient pas de la présence de cet alcali. Le précipité obtenu par la magnésie consiste en plusieurs substances. Pour enlever la matière colorante et une portion de la narcotine, on fait digérer le précipité, à la température de + 50° à 60°, avec l'esprit-de-vin rectifié ; on lave le résidu avec un peu d'esprit-de-vin froid, on l'exprime, on le sèche, et on le fait bouillir avec de l'alcool anhydre, jusqu'à ce qu'en réitérant les ébullitions avec de nouvelles portions d'alcool, celui-ci ne dissolve plus rien. La liqueur bouillante est filtrée ; elle dépose, en se refroidissant, la morphine en cristaux, qu'on redissout dans l'alcool, et qu'on fait cristalliser une seconde fois, pour les obtenir incolores. Mais la morphine obtenue par ce procédé n'est pas pure ; elle contient une grande quantité de narcotine.

La méthode suivante est une de celles par lesquelles on parvient le mieux à séparer les bases. On épuise l'opium par l'eau, et on évapore la liqueur à consistance d'extrait ; on délaye 3 parties de cet extrait dans 1 $\frac{1}{2}$ partie d'eau, et on mêle le tout dans une cornue avec 20 parties d'éther. On adapte un récipient à la cornue,

on fait bouillir la masse, et quand 5 parties d'éther ont distillé, l'éther qui reste dans la cornue a dissous le sel narcotique contenu dans l'extrait; on interrompt alors l'opération, on verse l'éther tout chaud dans un vase à part, et on lave le résidu avec les 5 parties d'éther distillé, pour retirer la portion restante de la solution éthérée. On laisse refroidir l'extrait peu épais qui reste, et on l'étend avec une petite quantité d'eau : au bout de quelque temps on le décante du précipité cristallisé qui s'est formé, et qui consiste principalement en narcotine. On l'étend ensuite de plus d'eau, et on le précipite par l'ammoniaque caustique (1). Le précipité est recueilli sur un filtre; la liqueur filtrée dépose, quand on la chauffe, une petite portion de morphine, qu'on enlève. Le précipité bien lavé à l'eau froide est séché et bouilli avec une quantité d'esprit-de-vin à 0,84, triple de celle de l'opium employé, et avec du charbon animal, dont on met 6 pour 100 de l'opium; la solution filtrée bouillante donne, par le refroidissement, des cristaux incolores de morphine. Le résidu est mêlé avec la liqueur refroidie, et bouilli de nouveau; on continue ainsi jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de cristaux par le refroidissement de la liqueur; après quoi on distille l'alcool jusqu'aux $\frac{2}{3}$, et on laisse déposer la morphine qu'il tient en dissolution. — On peut aussi dissoudre dans l'acide chlorhydrique étendu la morphine précipitée par l'ammoniaque, faire bouillir la dissolution avec du charbon animal, et précipiter la morphine pure par l'ammoniaque caustique. On conçoit facilement que lorsqu'on veut préparer des sels de morphine, on n'a pas besoin de traiter par l'alcool; mais on dissout la morphine dans l'acide, on purifie la dissolution par le charbon, et on l'évapore de manière à la faire cristalliser.

Wittstock a proposé, pour obtenir de la morphine exempte de narcotine, d'employer le procédé suivant, basé sur la propriété que possède la narcotine d'être précipitée par une dissolution de sel marin. On fait digérer, pendant six heures, une partie d'opium en poudre avec 8 parties d'eau, à laquelle on a ajouté $\frac{1}{4}$ d'acide

(1) Si, au lieu de traiter l'extrait d'opium par l'éther, on précipite immédiatement l'infusion d'opium, il faut, d'après *Hottot*, saturer d'abord par l'ammoniaque l'acide libre contenu dans la dissolution; il se précipite alors un peu de narcotine, plus une matière grasse particulière qu'il est impossible de séparer complétement de la morphine par un autre moyen, et qui se dissout dans l'éther, par lequel on traite l'extrait d'opium.

chlorhydrique concentré. Après le refroidissement du mélange, on décante la dissolution brun foncé; on répète encore deux fois la même opération. On réunit les différents extraits, et on y dissout quatre parties de sel marin. La liqueur devenue laiteuse s'éclaircit au bout de quelques heures, et il se forme un dépôt brun caséiforme; la liqueur qu'on décante de dessus ce précipité a la couleur de vin blanc; on y ajoute un excès d'ammoniaque, on la chauffe un peu, et on la laisse reposer pendant vingt-quatre heures; après quoi l'on jette le précipité sur un filtre, on le lave avec une petite quantité d'eau, et on le sèche. Son poids s'élève ordinairement au quart de celui de l'opium. On l'épuise complétement par l'alcool de 0,82, qui laisse, sans le dissoudre, un tiers du précipité, composé de méconates, de malates, de phosphates et de matière colorante. On distille l'alcool; il reste une quantité de morphine cristallisée et peu colorée, équivalente à $\frac{1}{9}$ ou $\frac{1}{8}$ de la quantité d'opium employée. Elle peut retenir une petite portion de narcotine, surtout si, au commencement de l'opération, l'extrait d'opium n'a pas été complétement saturé de sel marin. On dissout donc la morphine dans l'acide chlorhydrique étendu, on filtre la dissolution, et on l'évapore jusqu'au point de cristallisation. Le tout se prend en une masse saline, plumeuse, qu'on comprime fortement entre des doubles de papier gris ou de linge; la narcotine, dont la combinaison avec l'acide chlorhydrique ne cristallise pas, s'écoule avec l'eau mère. En faisant cristalliser une seconde fois le chlorhydrate morphique, on obtient un sel d'un blanc argentin, d'où l'on extrait de la morphine pure, en le décomposant par l'ammoniaque, dissolvant dans l'alcool le précipité de morphine, et évaporant la dissolution.

Pour purifier la morphine obtenue par d'autres procédés, et plus ou moins mêlée de narcotine, *Wittstock* conseille d'employer un des procédés suivants: On dissout le mélange dans l'acide chlorhydrique étendu, on évapore la dissolution jusqu'au point de cristallisation, et on exprime fortement les cristaux, qui consistent uniquement en sel morphique, pour les séparer de l'eau mère incristallisable, chargée de narcotine. Ou bien on sature de sel marin la dissolution chlorhydrique; la liqueur devient laiteuse, et la narcotine se sépare, au bout de quelques jours, en agglomérations cristallines mamelonnées; après quoi l'on précipite la morphine par l'ammoniaque. Ou enfin on verse de la lessive faible de potasse

caustique dans la dissolution chlorhydrique étendue; la morphine se dissout à l'instant même dans un léger excès de potasse, tandis que la narcotine se sépare sous forme d'un précipité caséiforme. La potasse, mise en grand excès, dissoudrait, après un long contact, une petite quantité de narcotine : il convient donc de filtrer la dissolution alcaline de morphine immédiatement après avoir traité le mélange par la lessive.

Thibouméry a fondé une méthode pour séparer la morphine de la narcotine et de la thébaïne, sur la propriété qu'ont les sels de morphine de ne pas être précipités de leurs dissolutions par l'hydrate calcique, tandis que d'autres bases le sont. On peut ensuite précipiter la morphine de la liqueur qui la contient à l'état de combinaison avec la chaux, en neutralisant exactement cette terre par de l'acide chlorhydrique, et en exposant la liqueur pendant quelque temps à un endroit frais. *Couërbe* dit que cette méthode, appliquée directement à l'infusion d'opium, fournit 10 drachmes de morphine par livre d'opium, et que la morphine obtenue n'a pas besoin de purification.

L'opium, qui ne cède plus rien à l'eau, renferme encore de la morphine et de la narcotine, qu'on dissout en faisant digérer le résidu avec de l'acide acétique étendu; après quoi on évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance de sirop, on la traite par l'éther, pour en séparer la narcotine, et on décompose, comme il vient d'être dit, par l'ammoniaque le sel morphique insoluble dans l'éther. On a aussi proposé de traiter par l'ammoniaque le résidu d'opium insoluble dans l'eau; l'ammoniaque dissout les acides, la résine et la matière colorante, et en lavant le nouveau résidu à l'esprit-de-vin froid et le faisant bouillir avec de l'alcool, on dissout les bases.

Mohr a décrit une méthode de préparation qui se fonde sur le composé soluble de la morphine avec l'hydrate calcique. Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi de l'alcool, dont la perte augmenterait la dépense.

On fait bouillir l'opium, dans un vase de cuivre, avec trois fois son poids d'eau, jusqu'à dissolution complète, ce qui arrive d'ordinaire au bout d'une demi-heure. On porte la liqueur sur une chausse de toile, et on exprime, aussi bien que possible, les parties non dissoutes. On fait bouillir le tourteau exprimé encore deux fois avec la même quantité d'eau, et on l'exprime de

nouveau : toute la morphine est alors complétement enlevée.

Voici le traitement auquel on soumet ensuite les différents *decocta* d'opium : On éteint d'abord de la chaux calcinée (un quart du poids de l'opium employé), on l'agite avec 6 à 8 fois son poids d'eau, ajoutée en une seule fois, et on porte le mélange laiteux à l'ébullition ; puis on y ajoute la solution d'opium par petites portions, et on laisse le tout bouillir pendant quelques minutes ; après quoi, on filtre la solution, on exprime la masse calcaire, et on la fait bouillir encore deux fois : les alcaloïdes de l'opium, tels que la narcotine, la thébaïne, etc., forment avec la chaux des composés insolubles, tandis que la morphine y reste en dissolution. On évapore la solution jusqu'à ce qu'elle pèse encore le double de l'opium employé, on la filtre rapidement, on porte la liqueur à l'ébullition, et on la mêle avec du sel ammoniac pulvérisé (1 once par livre d'opium), jusqu'à ce que toute la chaux soit changée en chlorure calcique. Un excès de sel ammoniac n'est pas nuisible. Pendant l'évaporation, la chaux se précipite en absorbant l'acide carbonique de l'air, et abandonnant la morphine qui se dépose, faute de dissolvant. On recueille le dépôt, et on l'épuise par l'alcool bouillant, qui dissout la morphine.

L'addition du sel ammoniac a pour but de convertir la chaux en chlorure calcique : l'ammoniaque se dégage facilement pendant l'évaporation, et toute la morphine se précipite légèrement colorée en jaune ; le précipité augmente pendant le refroidissement. L'eau mère ne renferme plus de morphine (1). En faisant bouillir immédiatement l'opium avec le lait de chaux, on obtient un produit beaucoup plus coloré. On dissout la morphine dans de l'acide chlorhydrique, et on décolore en grande partie la liqueur par du charbon animal ; mais il se dépose en même temps de la morphine en combinaison avec du charbon. Il vaut donc mieux verser la solution chlorhydrique de morphine sur du lait de chaux bouillant, qui fixe mieux que le charbon la matière colorante ; on filtre la liqueur bouillante, et on la précipite par le sel ammoniac. Si la liqueur est très-concentrée, la morphine se précipite aussitôt en

(1) Par une plus grande quantité de chlorure calcique, on peut séparer du méconate calcique. On dissout la chaux dans l'acide chlorhydrique, et on précipite de cette solution les autres bases par l'ammoniaque. On obtient ainsi beaucoup de narcotine, qui se trouve ainsi complétement séparée de la morphine.

masse, et prend, par l'ébullition, un aspect cristallin. Si la liqueur est étendue, le précipité n'a pas lieu sur-le-champ ; ce n'est qu'au bout de quelque temps que des cristaux commencent à se déposer, dont la masse augmente rapidement, au point de remplir la liqueur à moitié.

La morphine pure, telle qu'elle cristallise de sa dissolution alcoolique, forme de petits cristaux brillants et incolores, à forme quelquefois octaédrique ; mais d'ordinaire ce sont des prismes quadrilatères, à sommet dièdre. Précipitée par l'ammoniaque de la dissolution d'un de ses sels, elle se présente sous forme de flocons blancs caséiformes, qui, en se rassemblant, deviennent quelquefois cristallins. Les cristaux contiennent de l'eau qui s'en va à 130°. En abandonnant l'eau, ils deviennent opaques et blancs ; et lorsqu'on expose la morphine anhydre à une température un peu plus élevée, elle fond sans se décomposer, et forme un liquide jaune, qui ressemble un peu au soufre fondu, et devient blanc et cristallin par le refroidissement. Chauffée plus fortement à l'air libre, elle répand une odeur de résine, fume et brûle avec une flamme vive et rouge, qui abandonne beaucoup de suie ; on obtient en outre un résidu de charbon. D'après les expériences de *Duflos*, la morphine exige, pour se dissoudre, 1000 parties d'eau froide, mais seulement 400 parties d'eau bouillante. La portion dissoute cristallise par le refroidissement de la liqueur. Sa dissolution chaude ramène au bleu le papier de tournesol rougi, et brunit la couleur jaune du curcuma et de la rhubarbe. La morphine se dissout dans 40 parties d'alcool anhydre froid, et dans 30 parties d'alcool anhydre bouillant. D'après *Duflos*, 100 parties d'alcool de 0,83 de densité dissolvent, à l'ébullition, 7 $\frac{1}{2}$ parties de morphine, dont 2 $\frac{1}{2}$ parties cristallisent par le refroidissement. Elle est peu soluble ou insoluble dans l'éther, par lequel on peut la séparer assez complétement de la narcotine, qui s'y dissout facilement. Elle se dissout aussi dans les huiles grasses et volatiles, et s'unit, par la fusion, au camphre. D'après les expériences de *Wittstock*, la morphine pure se dissout dans la potasse et la soude ; c'est pourquoi on ne peut employer ces alcalis pour la précipiter. La morphine dissoute dans un de ces alcalis cristallise à mesure que l'alcali attire l'acide carbonique de l'air. L'ammoniaque caustique la dissout aussi, quoiqu'en plus petite quantité : il résulte de là qu'en précipitant la morphine par l'ammoniaque, il

ne faut pas mettre un grand excès de celle-ci. D'après *Duflos*, 117 parties d'ammoniaque caustique d'une densité de 0,97 dissolvent, à chaud, 1 partie de morphine, qui se sépare de nouveau après la volatilisation de l'ammoniaque.—L'hydrate calcique donne avec la morphine une combinaison soluble, ainsi que je l'ai déjà dit. Lorsqu'on fait passer du gaz acide carbonique dans la dissolution de cette combinaison, il se précipite un mélange de morphine et de carbonate calcique. La méthode indiquée par *Duflos* pour préparer la morphine pure au moyen du bicarbonate potassique, pourrait faire croire que la morphine est aussi soluble dans ce bicarbonate; cependant *Duflos* a trouvé que le bicarbonate potassique précipite la morphine des sels morphiques neutres. Toutefois cette précipitation n'a pas lieu, si la liqueur à laquelle on ajoute le bicarbonate potassique contient un excès d'acide. Voilà pourquoi *Duflos* attribue à l'acide libre contenu dans l'infusion d'opium, la propriété qu'a cette infusion de retenir la morphine lorsqu'on y ajoute du bicarbonate potassique.

La composition de la morphine a été l'objet de nombreuses analyses. Elle fut aussi exactement déterminée par *Regnault*, et ce résultat fut confirmé par *Gregory* et *Will*, sous la direction de *Liebig*.

La morphine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	35	71,956		
Hydrogène....	40	6,831	Ammoniaque.	5,816
Nitrogène.....	2	4,792	Copule.....	94,184
Oxygène.....	6	16,421		

Poids atomique : = 3653,80. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{35} H^{24} O^6 =$ *mph* Ak. La copule est un corps inconnu à l'état isolé. La morphine cristallisée est : = *mph* $\dot{A}k + \dot{H}$, et son poids atomique : = 3878,96. Les bases qui, à l'état cristallin, renferment de l'oxyde ammonique et non de l'ammoniaque, exercent sur les couleurs végétales une réaction plus fortement alcaline que les autres bases ; aussi la morphine ne réagit-elle pas seulement sur la teinture rouge de tournesol, mais encore sur le curcuma et la rhubarbe. Chauffée à + 130°, elle se convertit en morphine anhydre, en perdant 2 atomes d'eau : = 5,8 pour cent. Les cristaux de

morphine perdent de l'eau à une température basse, en devenant opaques.

Les *sels morphiques* s'obtiennent en dissolvant de la morphine dans les acides étendus, jusqu'à ce que ceux-ci en soient saturés, et évaporant la dissolution. Ils sont incolores, et cristallisent presque tous. Leur saveur est fortement amère, désagréable; ils sont précipités par les carbonates alcalins : lorsqu'on les mêle, à l'état de dissolutions étendues, avec un excès d'ammoniaque, il ne se forme point de précipité, ou celui qui se forme se redissout; mais la morphine se dépose quand on chauffe la liqueur. On regarde comme caractéristiques les propriétés suivantes : 1° Quand on verse de l'acide nitrique ordinaire (eau-forte) sur de la morphine ou sur un sel morphique, l'une et l'autre à l'état solide, ils prennent une couleur rouge, qui passe ensuite au jaune; mais la strychnine, la brucine et leurs sels présentent le même phénomène; un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique colore la morphine en vert pâle. 2° Quand on met la morphine en contact avec de l'acide iodique même très-étendu, elle décompose cet acide, et l'iode est mis en liberté, d'après les expériences de *Sérullas*. 3° Lorsqu'on mêle la morphine ou ses sels neutres avec une dissolution de chlorure ferrique neutre, ou, en général, avec la dissolution d'un sel ferrique neutre, le mélange prend, d'après *Robinet*, une belle couleur bleue, qui disparaît quand on ajoute à la liqueur un excès d'acide, et reparaît quand on sature cet excès par un alcali. Cette couleur est détruite par l'action de la chaleur, par l'alcool et par l'éther acétique; mais elle ne l'est pas par l'éther.

Les sels morphiques neutres sont composés d'un atome de base et d'un atome d'acide; mais comme l'atome de base est beaucoup plus pesant que celui d'acide, il n'exige pour sa neutralisation qu'une très-petite quantité d'acide.

Chlorure morphique (*morphin-chlorammonium*), *mph* Am Cl. Il cristallise en aiguilles ou en cristaux penniformes; il exige 16 à 20 parties d'eau pour se dissoudre, et quand on évapore celle-ci, toute la masse se solidifie par le refroidissement. Ce sel est insoluble dans de l'acide chlorhydrique concentré; aussi cet acide fumant n'altère-t-il pas la morphine. S'il est un peu moins concentré, il la change en une espèce de coagulum, qui est du chlorure morphique; celui-ci ne se dissout que

dans l'acide très-étendu. Le sel cristallisé contient 6 atomes d'eau de cristallisation, qui ne s'en vont que par la chaleur. Il est plus soluble dans l'eau que dans l'alcool. On peut le préparer directement avec l'opium.

Lorsqu'on sature de sel marin une dissolution d'extrait d'opium, il se précipite un grand nombre de corps; en filtrant la liqueur, l'évaporant à siccité, et la traitant par l'alcool anhydre bouillant, celui-ci dissout du chlorure morphique, qui cristallise quand on évapore l'alcool; en même temps il s'est formé une certaine quantité de méconate sodique.

Chloroplatinate morphique, *mph* Am Cl + Pl Cl^2. En mêlant le sel précédent avec du chlorure platinique, il se précipite sous forme d'une poudre jaune, qui renferme 19,782 pour cent de platine.

Iodure morphique (*morphin-iodammonium*). Il est peu soluble, et se précipite quand on verse de l'iodure potassique dans une dissolution d'un sel morphique dissous. Il est soluble dans l'eau chaude, et cristallise pendant le refroidissement.

Le *chlorure* et l'*iodure morphiques* forment, d'après *Caillot*, avec le chlorure et l'iodure mercuriques, des sels doubles particuliers, qui se précipitent en flocons caséiformes.

Rhodanure morphique. C'est un composé soluble dans l'eau. Les sels morphiques ne sont donc pas troublés par le rhodanure potassique.

Sulfate morphique. *a*. *Sel neutre*, *mph* $\dot{A}m\,\dddot{S}$. Il cristallise en aiguilles fines, entrelacées, d'un éclat soyeux, contenant 5 atomes d'eau de cristallisation, qui ne s'en vont complétement qu'à + 120°; mais cette eau est peu à peu reprise à l'air. *b*. *Sursel*, *mph* $\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$. Il cristallise quand on traite le sel précédent par de l'acide sulfurique, et que l'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. On lave les cristaux à l'éther, pour les débarrasser de toute trace d'acide sulfurique adhérent.

Nitrate morphique (*salpetersaures morphin-ammonium oxyd*). Lorsqu'on sature par la morphine de l'acide nitrique étendu, on obtient un sel neutre qui cristallise, après l'évaporation, en groupes d'étoiles. Il se dissout dans 1 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'eau.

Phosphate morphique. Il cristallise en cubes ou en faisceaux rayonnés, quand il est combiné avec un excès d'acide.

Chlorate morphique. Il cristallise en prismes réguliers.

La morphine ne peut être combinée avec l'acide *iodique;* ces deux corps se décomposent mutuellement, et la liqueur est jaunie par de l'iode qui s'y dissout, ou dépose de l'iode quand elle est concentrée.

Le *carbonate morphique* s'obtient, d'après *Choulant*, en sursaturant d'acide carbonique un mélange d'eau et de morphine; la morphine se dissout, et la dissolution saturée, exposée à un froid artificiel, donne des cristaux de carbonate qui affectent la forme de prismes raccourcis, et se dissolvent dans 4 parties d'eau; selon d'autres chimistes, le carbonate sodique précipite le carbonate morphique à l'état de flocons, qui prennent, au bout de quelques jours, la forme cristalline. Mais *Sertürner* assure que la morphine est précipitée, sans contenir d'acide carbonique, tant par le carbonate que par le bicarbonate potassique, et que, dans le seul cas où elle est impure, la matière extractive entraîne un peu de carbonate alcalin, qui produit une faible effervescence par l'addition d'un acide.

Il se peut que le fait indiqué par *Duflos,* savoir, que la morphine n'est pas précipitée, dans des solutions acides, par le bicarbonate potassique, soit fondé sur ce que la morphine se dissout dans l'acide carbonique libre, qu'il se forme une espèce de bicarbonate potassico-morphique, et que, par l'évaporation de la liqueur, la morphine se dépose après avoir perdu 2 atomes d'acide carbonique. Les carbonates à base végétale sont jusqu'à présent des cas exceptionnels.

Le *croconate morphique* est un sel jaune, cristallin.

Acétate morphique. Il forme des aiguilles réunies en faisceaux, se dissout facilement dans l'eau, moins facilement dans l'alcool. Pendant l'évaporation, il abandonne aisément une partie de son acide, et dépose alors des cristaux de morphine.

Le *méconate morphique* existe dans l'opium. On ne l'obtient pas à l'état cristallisé; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *tartrate morphique* est soluble dans l'eau; la solution n'est pas précipitée par la potasse.

Gallotannate morphique. Il se précipite sous la forme d'une masse blanche, caséeuse; mais il faut pour cela qu'on emploie de l'acide tannique pur, ou une infusion de noix de galle récemment préparée. Si l'infusion de noix de galle a été évaporée et re-

dissoute, ou si elle a été préparée depuis quelque temps, elle n'occasionne pas le moindre trouble dans les sels morphiques, bien qu'elle précipite les autres bases de l'opium. Cette circonstance fit croire d'abord que la morphine n'était pas précipitée par l'acide gallotannique.

Aspartate morphique. Il est soluble dans l'eau, et se réduit, par la dessiccation, en une masse gommeuse, qui offre quelquefois au centre des indices de cristallisation.

Quand on fait fondre du soufre avec de la morphine, il se dégage du gaz sulfide hydrique. Mais on n'a pas examiné les produits qui résultent de cette opération.

Transformations de la morphine. 1. *Action des corps halogènes.* La morphine, traitée dans l'eau par du chlore, devient, selon *Pelletier*, d'abord jaune orange, puis elle se dissout en rouge de sang; par une action prolongée du chlore, la liqueur devient jaune, et dépose une matière jaune, en partie soluble dans l'alcool.

L'*iode* produit la même action colorante : il reste de l'iodure morphique en dissolution dans la liqueur, tandis que la plus grande partie de l'alcaloïde se change en une matière brune, iodurée, insoluble dans l'eau froide. Si l'on a employé 1 partie d'iode sur 2 parties de morphine, cette matière est acide et soluble dans l'eau chaude; elle est neutre, si l'on a employé 1 partie d'iode sur 4 parties de morphine. Par l'évaporation de la liqueur acide, la partie dissoute se trouve colorée en brun, et l'eau mère contient un peu d'iodure ammonique en dissolution. Le dépôt est soluble à chaud dans les acides étendus ainsi que dans les alcalis, mais il se sépare de nouveau par le refroidissement. Le même produit s'obtient par l'action de l'iode sur les sels morphiques en dissolution. Quand on le met en contact avec le mercure, celui-ci s'empare d'une partie de l'iode, et l'eau bouillante ainsi que l'alcool en extraient une matière jaune succin, qui se compose d'iode et de mercure, et qui se dissout dans les alcalis, mais non pas dans les acides.

2. *Action de l'acide sulfurique. Arppe* a décrit une altération particulière que la morphine éprouve par le traitement avec l'acide sulfurique. On verse sur du sulfate morphique un peu d'acide sulfurique, on évapore et on chauffe le résidu jusqu'à + 150° ou 160°. Il reste une matière brune, qui, mêlée avec de l'eau, donne

un précipité blanc. En portant le mélange à l'ébullition, le précipité se dissout. En filtrant ensuite la liqueur bouillante, le produit dissous se dépose de nouveau par le refroidissement, si la liqueur est suffisamment concentrée. Ce qui ne s'était pas d'abord dissous dans l'eau se dissout dans une nouvelle quantité d'eau, additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique étendu : il reste un faible résidu sur le filtre ; le liquide qui passe est incolore comme le dépôt. On lave le précipité blanc pour le débarrasser de toute trace d'acide sulfurique, et on le dessèche à une très-douce chaleur. La petite quantité qui reste en dissolution dans l'eau mère se colore, et se détruit par l'évaporation.

Le précipité blanc est amorphe, même vu à un grossissement de 200; il se compose de globules brillants. A l'état de pureté, il est terreux et blanc, ayant quelquefois une teinte brunâtre. Il se colore peu à peu à l'air en verdâtre. Il est soluble dans l'eau; sa dissolution, réduite par l'ébullition, se colore en vert émeraude. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus le dissolvent facilement, et la potasse le précipite en flocons blancs qui ne tardent pas à se colorer, à l'air, en vert foncé. La solution chlorhydrique est partiellement précipitée par le chlorure barytique. Il se dissout dans les alcalis caustiques étendus, excepté le carbonate ammoniacal. Il brunit et s'altère, tant par l'action des acides concentrés que par celle des alcalis. On ne réussit point à reconstruire avec ce produit la morphine ou un sel morphique.

On l'a trouvé composé de :

	Expériences.	Atomes.	Calcul.
Carbone.	61,22	140	61,41
Hydrogène.	5,88	160	5,84
Nitrogène.	3,96	8	4,11
Oxygène.	14,38	24	14,01
Acide sulfurique.	14,66	5	14,63

Ces nombres d'atomes se fondent sur la supposition que dans le sulfate morphique l'oxyde ammonique s'est, pendant la transformation indiquée, changé en ammoniaque, et que le nouveau produit est du sulfate ammoniacal uni à la même copule de

la morphine, et qu'il a pris, en outre, 1 atome d'acide sulfurique pour 4 atomes du sel ammoniacal.

Le corps vert, formé par l'influence de l'air, renferme aussi de l'acide sulfurique, mais il en a perdu les deux tiers; de sorte qu'il n'en reste plus que 5,93 pour cent.

En faisant bouillir du sulfate morphique avec du suroxyde plombique, pendant qu'on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, par gouttes, jusqu'à destruction exacte de la morphine, on obtient une solution plombifère, dont on précipite le plomb par le sulfide hydrique. Après l'évaporation de la liqueur filtrée, il reste une matière brune foncée, que *E. Marchand* a nommée *morphétine*. Cette matière a une saveur amère; elle se dissout dans l'eau en jaune rougeâtre, et rougit faiblement le papier de tournesol. Elle est peu soluble dans l'alcool. La solution aqueuse prend, par l'addition de l'alcool, une couleur plus foncée; elle s'éclaircit par les acides. Elle n'est pas précipitée par le sucre de plomb. La morphétine paraît être un acide faible; elle se dissout facilement en jaune dans l'acide nitrique; elle est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. Traitée, à la température de l'ébullition, par le suroxyde plombique et l'acide sulfurique étendu, elle se change en un résidu jaune, déliquescent, qui n'a pas été étudié.

3. *Action de l'acide nitrique*. L'acide nitrique concentré colore la morphine, d'abord en rouge orange, qui passe ensuite au jaune; il se forme enfin de l'acide oxalique.

4. *Action des sels ferriques*. J'ai déjà mentionné la coloration bleue que les sels morphiques prennent par les sels ferriques.

Pelletier a cherché la cause qui produit cette couleur bleue. Il a trouvé que la morphine se dissout dans le chlorure ferrique sans précipiter de l'oxyde ferrique; que le chlorure ferrique devient bleu, mais que l'intensité de la couleur diminue par l'influence de l'air, et qu'il se précipite à la fin de l'oxyde ferrique. Pour expliquer ces faits, il admet que la morphine s'acidifie aux dépens de l'oxyde ferrique, et qu'il se forme dans la liqueur un sel ferreux, auquel il donne le nom de *morphite de fer*. En concentrant la solution bleue tant qu'elle donne du chlorure morphique, et en évaporant l'eau mère jusqu'à siccité, on obtient une masse brune déliquescente. L'alcool en extrait une partie. Tout ce que l'on sait sur la partie insoluble dans l'alcool, c'est qu'elle donne avec l'eau une dissolution violette. En évaporant la

solution alcoolique, on obtient un résidu d'où l'éther extrait une partie qui le colore en vert. Après l'évaporation, il reste de petits cristaux verts et transparents, d'une substance qui est le véritable principe colorant bleu, et dont une très-petite quantité suffit pour colorer une grande quantité d'eau en bleu.

5. *Action du chlorure platinique.* En traitant la morphine par du chlorure platinique en excès, on obtient, selon *Blyth*, une liqueur foncée, qui paraît noire à la lumière réfléchie : il se forme un sel double de platine avec un nouvel alcaloïde qui n'a pas été étudié, et il se produit en même temps un acide grenu, brun foncé, qui est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et qui donne des sels solubles avec la potasse et l'ammoniaque, et un sel insoluble avec l'oxyde argentique.

La morphine, à l'état de sel, est employée par les médecins dans la plupart des cas où l'on ordonnait autrefois l'opium.

Dans un empoisonnement par l'opium ou par un sel morphique, on constate la présence du corps de délit : 1° parce que l'alcaloïde est précipitable par l'ammoniaque ; 2° parce qu'il est soluble dans l'hydrate potassique ou l'eau de chaux ; et 3° parce que le perchlorure ferrique neutre lui communique une couleur bleue.

Codéine (1).

Cet alcaloïde a été découvert par *Robiquet ;* son nom dérive du mot grec Κώδη, capsule de pavot. Il le découvrit à l'oc-

(1) Voyez : *Note sur la purification de l'opium par l'éther,* par Robiquet. (Journal de pharmacie, t. VIII, p. 438.)

Sur le codéate de morphine de Robinet, par Nees d'Esenbeck. (Repert. f. pharmacie, t. XXIII, p. 337.)

Nouvelles observations sur les principaux produits de l'opium, par Robiquet. (Annales de chimie et de physique, t. LI, p. 225.)

Analyse de plusieurs principes immédiats, etc., par Couërbe. (Annales de chimie et de physique, t. LIX, p. 136.)

Notice sur la préparation de la codéine, par E. Merck. (Annales de Liebig, t. XI, p. 279.)

Note sur les propriétés médicales de la codéine, par Miranda. (Journal de pharmacie, t. XXIV, p. 144.)

Nouvelles recherches sur la composition des alcaloïdes organiques, par Regnault. (Annales de chimie et de physique, t. LXVIII, p. 143.)

(*Note du traducteur.*)

casion de l'examen auquel il soumit le nouveau procédé proposé par *Robertson*, pour l'extraction de la morphine. Ce procédé consiste à faire macérer, comme d'habitude, l'opium dans l'eau, à rapprocher la dissolution en consistance convenable, et à la dessécher au moyen du chlorure calcique; on ajoute à la masse un peu d'eau froide, on sépare la liqueur du méconate calcique, on l'évapore pendant qu'on y introduit des fragments de marbre pour saturer l'acide libre, on décante la liqueur de dessus la nouvelle quantité de méconate calcique qui s'est déposé, et on l'abandonne au repos : le chlorure morphique se prend en masse; après l'expression, il reste un peu coloré sur le filtre. Le liquide exprimé est une solution noire concentrée de chlorure calcique, qui ne renferme plus de sel morphique. On dissout le sel dans l'eau à + 15°, on filtre la solution, on la mêle encore avec du chlorure calcique, et on l'évapore au point qu'elle puisse se prendre en masse par le refroidissement, en l'agitant toujours. On exprime la masse pour la débarrasser de l'eau mère, qui ne renferme presque plus que du chlorure calcique. On dissout la masse exprimée, on la traite par un peu d'acide chlorhydrique, et on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse par le refroidissement; on en sépare de nouveau l'eau mère, qui, cette fois, contient peu de chlorure calcique, et une certaine quantité de sel morphique qu'il s'agit d'enlever. On redissout le sel brunâtre dans de l'eau bouillante, on sature l'acide libre par du carbonate calcique, on y ajoute du charbon animal, et assez d'eau bouillante pour que la solution ne cristallise pas par le refroidissement. On agite souvent le mélange, en le maintenant à une température d'environ + 88°. Au bout de 24 heures la liqueur est décolorée, si le charbon a été employé en quantité suffisante, et si après la filtration on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique. La présence d'un acide libre a, en outre, pour effet la cristallisation plus complète du sel par l'évaporation. L'eau mère renferme encore un peu de sel morphique, qu'il faut enlever. Le sel morphique, ainsi obtenu, contient deux bases, savoir, la morphine et la codéine : précipité par l'ammoniaque, il donne environ $\frac{1}{9}$ moins de morphine que le sel qu'on a obtenu en combinant la morphine ordinaire avec l'acide chlorhydrique. Le $\frac{1}{9}$ qui manque est de la codéine, qui reste à l'état d'un sel double ammoniacal dans la liqueur.

On extrait la codéine de la manière suivante : On dissout le sel obtenu, d'après la méthode indiquée, dans de l'eau; on traite la solution par l'ammoniaque, et on sépare, par le filtre, la morphine précipitée; puis on évapore le liquide filtré au bain-marie, pour chasser l'excès d'ammoniaque : il se sépare encore un peu de morphine. On filtre la liqueur qui surnage, et on l'évapore jusqu'à cristallisation; on y ajoute ensuite une solution de potasse caustique, qui précipite une matière visqueuse, transparente, talqueuse, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque. C'est la codéine qui, se combinant peu à peu avec de l'eau, se gonfle, et peut, après plusieurs lavages à l'eau, être réduite en poudre. On la dessèche, et on la traite par l'éther, qui dissout une partie, en laissant une autre partie insoluble, qui n'a pas été examinée. Par l'évaporation spontanée de la solution éthérée, la codéine se dépose sous forme d'une matière épaisse, poisseuse, qui, par une faible addition d'eau, ne tarde pas à se changer entièrement en cristaux incolores, aciculaires. C'est l'hydrate de codéine.

Winckler indique la méthode suivante pour préparer la codéine : Après avoir précipité la morphine par l'ammoniaque caustique d'une solution d'opium opérée à froid, on précipite, suivant la méthode de *Robertson*, l'acide méconique par du chlorure calcique; on étend la liqueur, on la précipite par du sous-acétate plombique; on filtre, on exprime le précipité plombique; on élimine le sel plombique ajouté en excès par de l'acide sulfurique; on ajoute du carbonate potassique, et l'on évapore jusqu'à ce qu'il reste une masse épaisse, d'où l'on extrait la codéine par l'éther. Après l'évaporation de ce dissolvant, il reste une masse transparente qu'il suffit de traiter par l'acide chlorhydrique pour obtenir des cristaux de chlorure codéique.

La codéine n'a ni odeur, ni saveur; elle entre en fusion à 150° environ, et se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Elle n'est pas volatile, mais la chaleur la fait déposer sous forme de stries oléagineuses sur la partie moins chaude de l'appareil. Exposée à la chaleur sur une lame de platine, elle brûle avec flamme, et ne laisse pas de résidu. Elle exerce une forte réaction alcaline sur le papier de tournesol rougi. 100 parties d'eau en dissolvent 12,6 parties à 15°, 37 parties à 43°, et 58,8 parties à 100°. Cette solution fournit, par un refroidissement bien ménagé, des cristaux transparents et bien nets. Ces cristaux sont tantôt des

prismes quadrilatère, à sommet tétraèdres, tantôt des octaèdres rhomboédriques, qui, selon *Robiquet*, peuvent acquérir un volume très-considérable, et présentent un clivage régulier. Lorsqu'on en ajoute dans l'eau bouillante plus qu'elle n'en peut dissoudre, l'excès entre en fusion, et forme une couche huileuse au fond du vase. Cette circonstance, qui paraît singulière, attendu que la codéine ne fond qu'à + 150°, tient, selon *Couërbe*, à ce que l'hydrate est décomposé par l'eau bouillante, et à ce que la codéine anhydre fond à + 100°.

La codéine est assez soluble dans l'alcool, et se dissout, comme nous l'avons vu, dans l'éther : après l'évaporation de l'éther, elle reste à l'état amorphe. Les données d'après lesquelles elle y cristalliserait à l'état anhydre paraissent être erronées, et s'expliquer par un mélange de narcotine.

La composition de la codéine a été déterminée d'abord par *Regnault*, puis par *Gregory* et *Will*. La voici :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	35	73,982		
Hydrogène.....	40	7,024	Ammoniaque.	5,979
Nitrogène.....	2	4,926	Copule.....	94,021
Oxygène.....	5	14,068		

Poids atomique : = 3553,86. Formule : $\overline{N}H^3 + C^{35}H^{34}O^5 =$ *cod* Ak. La copule de la codéine diffère de celle de la morphine par 1 atome d'oxygène de moins.

L'*hydrate codéique*, = *cod* $\dot{A}m + \dot{H}$, a pour poids atomique 33778,82, et perd, à + 120°, 2 atomes ou 5,952 pour cent d'eau.

Les *sels de codéine* ont été fort peu étudiés. Ils sont complétement neutres, et ont une saveur amère ; ils ne sont pas, comme la morphine et les sels morphiques, rougis par l'acide nitrique, ni bleuis par les sels ferriques; mais ils sont précipités par une infusion de noix de galle. La plupart cristallisent, et le *chlorure morphique* est surtout remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise.

On obtient à l'état cristallin un *chlorure double de codéine et de morphine*, formé, suivant *Koene*, de 3 atomes de sel codéique et de 1 atome de sel morphique.

L'*iodure codéique* ressemble au sel morphique, mais il n'est pas précipité par l'ammoniaque. On obtient le même sel en mêlant la codéine avec de l'iode dans l'eau; mais il se change, en grande partie, en une matière brune, qui renferme du *biiodure codéique*. Ce sel se précipite à l'état de pureté, quand on mêle la solution d'un sel codéique avec du biiodure potassique.

Le *rhodanure codéique* se précipite, quand on traite un sel codéique par du rhodanure potassique.

L'*iodate codéique* cristallise en aiguilles aplaties, fines, fasciculées; mais il est tellement soluble, qu'il ne cristallise qu'autant que la liqueur renferme un excès d'acide.

La codéine, comme médicament, paraît avoir la même action que la morphine; elle se trouve d'ailleurs souvent associée aux préparations de morphine.

Thébaïne (1).

Cet alcaloïde fut découvert, en 1834, par *Thibouméry*, en précipitant une infusion d'opium par de l'hydrate potassique. Le précipité fut ensuite examiné de plus près par *Pelletier*, qui le signala comme une base végétale particulière : il l'appela *paramorphine*, en la regardant comme isomère avec la morphine. Mais *Couërbe* démontra que cette base n'est pas isomère avec la morphine, et lui donna le nom de *thébaïne*.

On l'obtient en lavant le précipité produit par l'hydrate calcique dans une infusion d'opium jusqu'à ce qu'il soit devenu incolore, le dissolvant dans un acide dilué, précipitant la dissolution par de l'ammoniaque, faisant sécher ce précipité, et le dissolvant dans l'alcool ou dans l'éther. La thébaïne qui cristallise pendant l'évaporation de cette solution forme des cristaux incolores, grenus

(1) Voyez : *Nouvelles recherches pour servir à l'histoire de l'opium et de ses principes*, par J. Pelletier. (Journal de pharmacie, t. XXI, p. 555.)

Réflexions sur le dernier mémoire de M. Pelletier, par J.-P. Couërbe. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 22.)

Observations sur les préparations d'opium en général, par Le Canu. (Journal de pharmacie, t. XX, p. 605.)

Composition de la thébaïne, par R. Kane. (Proceed. of the royal Irish Acad. for the year, 1836-37, p. 12.)

(*Note du traducteur.*)

ou aciculaires, qui s'élèvent le long des parois du vase ; elle a une saveur âcre et styptique, et elle réagit à la manière des alcalis, ce qui la distingue de la narcotine, avec laquelle elle a d'ailleurs beaucoup de ressemblance. Le frottement la rend tellement électronégative, que la poudre récemment broyée ne peut être recueillie au moyen d'une carte ou de la pointe d'un couteau. D'après *Pelletier*, elle fond à + 150° ; mais, d'après *Couërbe*, son point de fusion est de + 130°, et elle ne se congèle qu'à + 110°. Lorsqu'on élève davantage la température, elle se décompose, sans qu'il s'en sublime aucune partie non décomposée. Elle est peu soluble dans l'eau ; mais elle se dissout, même à froid, dans l'alcool et l'éther. La solution au moyen de l'alcool la fournit cristallisée en champignons ou en choux-fleurs ; et la solution au moyen de l'éther, en prismes rhomboïdaux, très-aplatis et éclatants. Elle est soluble dans les acides dilués, d'où les alcalis la précipitent, sans qu'un excès de ces réactifs dissolve le précipité. Les acides concentrés la décomposent et la résinifient. Avec les acides dilués, elle produit des sels particuliers et cristallisables. L'acide sulfurique, mêlé d'acide nitrique, la colore en rouge de sang. Cette réaction la rapproche de la narcotine, qui toutefois devient jaune avant de prendre la couleur rouge. Elle n'est pas rougie par l'acide nitrique seul, et elle ne donne pas de couleur bleue avec les sels ferriques.

Voilà tout ce que nous savons de la thébaïne et de ses sels. On ne peut pas non plus considérer sa composition comme parfaitement exacte, parce que son poids atomique n'a pas été déterminé par l'analyse du sel double platinique. Les analyses de *Pelletier* et de *Couërbe* ont donné des résultats discordants.

Une analyse exécutée par *Kane*, sous la direction de *Liebig*, s'accorde assez bien avec les résultats suivants :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	25	74,295
Hydrogène.....	28	6,912
Nitrogène.....	2	6,915
Oxygène.....	3	11,868

Poids atomique : 2527,28. Formule : $\overline{N}H^3 + C^{25}H^{22}O^3 = thb$ Ak. L'hydrate de thébaïne cristallisé a pour poids atomique

2640,26. Il se déshydrate à + 100°, en perdant 1 atome ou 4,26 pour cent d'eau.

Kane essaya de déterminer le poids atomique de la thébaïne en saturant une quantité pesée de la base par du gaz acide chlorhydrique sec. Mais son expérience ne donna pas de résultat certain, parce que la thébaïne absorbe le gaz acide chlorhydrique dans deux proportions différentes. Le poids atomique, ainsi obtenu, fut de 2623, c'est-à-dire à peu près égal à celui qui vient d'être indiqué. Par la dernière portion de l'acide chlorhydrique, la thébaïne se change en une matière résinoïde, d'où il se sublime du sel ammoniac. Cette matière résinoïde n'a pas de propriétés basiques. Cependant l'acide chlorhydrique liquide ne fait pas éprouver à la thébaïne la transformation indiquée.

Narcotine (1).

La *narcotine* fut découverte, en 1803, par *Derosne;* de là son ancien nom de *sel de Derosne.* Après en avoir constaté les propriétés basiques, les chimistes français lui donnèrent le nom de *narcotine*, tandis que plusieurs chimistes allemands l'appelèrent *opian. Sertürner* prit d'abord cet alcaloïde pour un soussel morphique;

(1) Voyez: *Mémoire sur l'opium,* par Derosne. (Annales de chimie, t. XLIV, p. 257.)

Des propriétés de la morphine et de la narcotine, par Wittig. (Centralblatt, 1830, p. 469.)

Observations sur l'opium et ses principes, par Merck. (Journal de Geiger, t. XV, p. 147.)

Nouvelles observations sur les principaux produits de l'opium, par Pelletier, Couërbe et Robiquet. (Annales de chimie et de physique, t. L, p. 240.)

Note sur la préparation de la narcotine, par Pelletier. (Journal de pharmacie, t. IX, p. 530.)

Action des acides sur la narcotine, par Duflos. (Journal de Schweigger, t. LXI, p. 217.)

Note sur la narcotine, par Robiquet. (Journal de pharmacie, t. XVII, p. 637.)

Sur quelques propriétés de la narcotine, par R. Brandes. (Annales de Liebig, t. II, p. 274.)

Sur la composition de la narcotine, par Liebig. (Annales de Liebig, t. VI, p. 35.)

Recherches sur la narcotine et ses produits de décomposition. (Annonces savantes de Goettingue, nos 50 et 51; année 1844.)

Sur la composition de la narcotine et de ses produits de décomposition, par Blyth. Annales de Liebig, t. L, p. 29.)

(*Note du traducteur.*)

mais *Robiquet* démontra que c'était une base différente de la morphine.

La narcotine est une base faible; c'est pourquoi on lui a longtemps contesté la propriété de former des sels.

La narcotine se prépare, en général, de la même manière que la morphine, de laquelle on la sépare, dans les cas où l'on obtient un mélange des deux bases en traitant ce dernier par l'éther, qui dissout la narcotine isolée ou combinée avec un acide, et distillant ensuite l'éther. Si l'on traite par l'éther de l'opium en poudre, ou, comme je l'ai dit plus haut, l'extrait aqueux d'opium, l'éther dissout les sels narcotiques, incomplétement dans le premier cas, mieux dans le second; mais il se charge de matières étrangères, qui consistent en caoutchouc et en une graisse particulière quand on a employé de l'opium brut, et en cette graisse seulement quand on s'est servi de l'extrait. Après l'évaporation de l'éther, ces impuretés restent mêlées avec une masse saline, brune, confuse, qui rougit le papier de tournesol, et contient un sel narcotique, dont l'acide n'a pas encore été déterminé. On dissout ce sel dans l'eau chaude ou dans l'esprit-de-vin bouillant, on le fait digérer avec du charbon animal, et on précipite la narcotine, en versant de l'ammoniaque dans la dissolution refroidie. Si le précipité n'est pas incolore, on le redissout dans l'acide chlorhydrique, on le traite de nouveau par le charbon, et on le précipite par l'ammoniaque.

En dissolvant dans l'eau le précipité obtenu par le chlorure sodique (voyez plus haut pag. 22), et précipitant la dissolution par la potasse, on obtient de la narcotine. Si l'on dissout les deux bases dans l'acide chlorhydrique, la narcotine reste dans l'eau mère incristallisable, que l'on décompose par l'ammoniaque. Cependant l'on y a découvert encore une autre base salifiable, savoir, la thébaïne, dont la narcotine obtenue par ce moyen peut retenir une quantité plus ou moins grande. La majeure partie de la narcotine contenue dans l'opium, étant à l'état libre, reste lorsqu'on traite l'opium par l'eau distillée; tandis que la morphine et la thébaïne se dissolvent dans l'eau à l'état salin. C'est pourquoi on l'extrait, par l'acide chlorhydrique, du résidu produit par le traitement de l'opium au moyen de l'eau, et on la précipite de la dissolution par du bicarbonate potassique; on reprend le précipité lavé par de l'esprit-de-vin contenant 80 pour cent d'alcool, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien, et, après avoir distillé les solutions obte-

nues de cette manière jusqu'à ce qu'il s'en soit séparé la moitié ou les $\frac{2}{3}$ de l'alcool, on verse le résidu encore bouillant dans un vaisseau plat; la narcotine se dépose dans un intervalle de 24 heures; après l'avoir lavée au moyen d'une petite quantité d'alcool, on la dissout dans de l'alcool bouillant, pour la faire cristalliser de nouveau (1).

La narcotine pure, et récemment précipitée, est en légers flocons blancs, qui, desséchés, forment une poudre légère. Dissoute dans l'éther ou dans l'esprit-de-vin bouillant, elle se dépose par le refroidissement en prismes incolores rhomboïdaux, ordinairement plus volumineux que les cristaux de morphine, ou en paillettes nacrées. A l'état solide, elle est sans saveur. Elle entre en fusion à une température de + 170°, se solidifie à + 130°, et perd trois à quatre pour cent de son poids. En laissant refroidir lentement la masse fondue, on voit se former à sa surface plusieurs centres de cristallisation, qui peu à peu augmentent de volume, et forment des cristaux demi-globulaires parfaitement isolés; mais, par un refroidissement rapide, la masse reste transparente et se fendille. Au feu, elle se comporte comme la morphine. L'eau froide ne la dissout pas, et l'eau bouillante en prend à peine $\frac{1}{400}$.

D'après *Duflos*, elle est insoluble dans l'eau bouillante. Selon ce même chimiste, 100 parties d'alcool de 0,85 dissolvent 5 parties de narcotine, dont 4 parties cristallisent par refroidissement. La solution a une saveur très-amère, mais elle n'exerce aucune réaction alcaline sur le papier de tournesol rougi. 100 parties d'éther bouillant dissolvent 2,1 de narcotine, dont 1,35 parties cristallisent par le refroidissement.

Les huiles grasses et volatiles la dissolvent aussi. Elle se distingue de la morphine par les propriétés suivantes : 1° A l'état isolé, elle est insipide, tandis que la morphine est amère. 2° Elle est soluble dans l'éther, qui ne dissout point la morphine, ou n'en dissout qu'une quantité beaucoup moindre. 3° Avec les sels ferriques, elle ne produit, ni seule ni à l'état de sel, la couleur bleue

(1) Lorsqu'on dissout dans l'eau froide l'extrait obtenu en traitant l'opium par l'eau et en évaporant la solution, et qu'on étend la liqueur jusqu'à un certain point, la narcotine se sépare peu à peu, sous la forme d'une masse noir gris, cristalline. D'après *Wiggers*, il suffit de faire macérer cette masse avec du carbonate sodique ou avec de la potasse caustique, pour obtenir la narcotine presque incolore, et exempte de matières étrangères.

qui caractérise la morphine et ses sels. 4° Elle n'est pas rougie par l'acide nitrique; mais si on l'arrose avec de l'acide sulfurique ne contenant même que $\frac{1}{1000}$ d'acide nitrique, elle prend, selon *Couërbe*, une couleur rouge de sang au bout de 7 à 8 minutes. Nous avons vu que la morphine n'en acquiert qu'une couleur tirant sur le vert. Il n'y a pas jusqu'à l'air atmosphérique, le gaz oxygène et le gaz oxyde nitreux, qui produisent la liqueur rouge, lorsqu'ils sont en contact avec la dissolution de la narcotine dans l'acide sulfurique. 5° L'hydrate calcique ne la rend pas soluble, et elle ne se dissout ni dans la potasse ni dans l'ammoniaque caustique.

Malgré les recherches de plusieurs chimistes distingués, la composition de la narcotine a été incertaine, jusqu'à ce que *Blyth* en détermina avec exactitude le poids atomique par l'analyse du sel double platinique. Il en résulta que *Regnault* en avait donné exactement la composition en centièmes, mais que la formule calculée était inadmissible.

D'après les analyses de *Regnault*, qui s'accordent avec celles de *Blyth* et de *Hofmann*, la narcotine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	46	64,679
Hydrogène.....	50	5,840
Nitrogène.....	2	3,277
Oxygène.....	14	26,204

Poids atomique : 5342,28. Formule : $\cancel{NH}^3 + C^{46} H^{44} O^{14} = nrc$ Ak. La narcotine cristallisée paraît être un hydrate; son poids atomique est 5567,54. Elle se déshydrate par la fusion, en perdant 2 atomes ou 4,04 pour cent d'eau.

On obtient les sels *narcotiques* en dissolvant dans les acides étendus autant de narcotine qu'ils veulent en prendre, après quoi l'on évapore la dissolution. Ils sont tous plus amers que les sels morphiques. Ils ressemblent aux sels bismuthiques, en ce qu'ils sont décomposés par l'eau, de manière qu'il reste très-peu de narcotine en solution dans une liqueur acide étendue. Les alcalis et l'infusion de noix de galle les précipitent; le précipité formé par cette dernière est jaune clair. Plusieurs d'entre eux se dissolvent dans l'alcool, et surtout dans l'éther. Il n'y en a qu'un petit nombre qui ait été examiné.

Chlorure narcotique, *nrc* Am Cl. On l'obtient en neutralisant l'acide par de la narcotine et en rapprochant la dissolution par une douce chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse. Cette masse sirupeuse, conservée pendant longtemps dans un endroit sec et chaud, dépose peu à peu des cristaux, et finit par se transformer en un tissu d'aiguilles. Après la dessiccation complète, la masse est dure et demi-transparente. Le chlorure narcotique s'obtient également en faisant arriver du gaz acide chlorhydrique sec sur de la narcotine sèche, qui absorbe le gaz avec dégagement de calorique. On obtient de cette sorte une masse saline sèche, qui réagit à la manière des acides, sans donner de saveur aigre, et dont la dissolution dans l'eau peut être évaporée sans que le sel perde ses propriétés primitives. D'après *Robiquet*, lorsqu'on dissout le sel sec dans de l'alcool concentré et bouillant, il se prend, par le refroidissement, en cristaux très-réguliers, mais dont la couleur tire sur le vert.

Si l'on verse dans la dissolution de ce sel une solution de chlorure mercurique, il se précipite un *sel double narcotique et mercurique*, qui est blanc et floconneux.

Chlorure platinico-narcotique, *nrc* Am Cl + Pl Cl^2. Il se précipite en flocons jaunes quand on mêle ensemble le perchlorure platinique et le chlorure morphique en dissolution; si les liqueurs sont concentrées, elles se prennent en une bouillie cristalline. Ce sel a une grande tendance à se décomposer dans l'eau froide aussi bien que dans l'eau chaude, surtout s'il s'y trouve un excès de chlorure platinique. Il ne supporte pas beaucoup le lavage : il perd par là un peu de platine, mais cette perte n'influe pas beaucoup sur la détermination du poids atomique. D'après la formule calculée, il renferme 15,562 pour cent de platine. *Blyth* en trouva de 15,6 à 15,9 pour cent.

Le chlorure aurico-narcotique se précipite sous forme de poudre jaune, en mêlant ensemble le chlorure aurique et le chlorure narcotique en dissolution.

Sulfate narcotique. On l'obtient en neutralisant de l'acide sulfurique dilué avec de la narcotine. 1 partie d'acide sulfurique concentré exige 8 parties de narcotine. Après l'évaporation, la dissolution devient visqueuse, et elle se dessèche en une masse dure qui se redissout dans l'eau.

Nitrate narcotique. On l'obtient en dissolvant la narcotine dans

l'acide nitrique étendu. On ignore comment le sel se comporte à l'état solide.

Acétate narcotique. On l'obtient en dissolvant de la narcotine dans de l'acide acétique concentré jusqu'à ce que l'acide soit saturé, évaporant la liqueur dans le vide sur de l'acide sulfurique, et l'abandonnant à un repos prolongé. Par ce moyen, le sel se prend peu à peu en cristaux. A l'état de siccité parfaite, il constitue des cristaux entremêlés de parties transparentes, non cristallisées. Une petite quantité d'eau le dissout sans reste ; si on étend la dissolution, il se précipite de la narcotine. Lorsqu'on dissout de la narcotine dans de l'acide acétique dilué, et qu'on évapore la liqueur, le sel se décompose facilement, et ne laisse, pour ainsi dire, que de la narcotine. Le sousacétate plombique précipite la narcotine de sa dissolution dans l'acide acétique, en passant à l'état d'acétate neutre.

Tartrate narcotique. C'est un sel soluble, d'où la narcotine est précipitée dans la potasse.

Combinaisons de la narcotine avec les bases inorganiques. La narcotine est du petit nombre de ces alcaloïdes faibles qui ont la propriété de se combiner avec des bases minérales. *Woehler* a trouvé qu'elle s'unit avec l'hydrate potassique concentré, et qu'elle peut, par voie de double décomposition, se porter de là sur d'autres bases. Il appelle cette combinaison *narcotate potassique.* Quand on la traite par des acides, la narcotine se sépare intacte, et se combine avec l'acide employé pour former un sel. Nous appellerons la combinaison mentionnée *narcotine potassique,* analogue à l'oxyde niccolico-potassique, à l'oxyde plombico-potassique, etc.

Suivant *Woehler*, une solution étendue de potasse, même bouillante, n'attaque pas la narcotine. Mais en faisant agir pendant longtemps une solution concentrée bouillante de potasse, on obtient une matière oléagineuse, insoluble dans la lessive potassique, et qui, après avoir déversé celle-ci, a une consistance térébenthineuse. Dans cet état, elle se dissout dans l'eau, qu'elle colore en jaune, et la solution a une saveur très-amère. Par une ébullition prolongée de la liqueur, il se précipite de la narcotine en paillettes cristallines, tandis que la potasse retient un corps jaune, qui est sans doute un produit de transformation aux dépens de l'air. Même dans la matière de consistance térébenthineuse, la potasse et la narcotine se séparent peu à peu : il se

forme des cristaux de narcotine, probablement par l'action de l'acide carbonique de l'air. Cette matière est très-soluble dans l'alcool, et reste non altérée par l'évaporation du liquide. On l'obtient directement en ajoutant à une solution alcoolique de potasse un excès de narcotine, de manière à obtenir un liquide sirupeux. Étendue d'eau, cette solution se décompose, et, par l'ébullition, il se dépose de la narcotine. Le composé en question est insoluble dans l'éther, tandis qu'il se dissout dans un mélange d'éther et d'alcool. La solution alcoolique se conserve plusieurs mois, à l'abri du contact de l'air. L'acide chlorhydrique y donne un précipité de chlorure potassique, pendant qu'il reste du chlorure ammonique dans la liqueur. Par l'addition d'un acide, la combinaison potassique se dédouble en un sel de potasse et en un sel de narcotine. Quand on fait arriver du gaz acide carbonique dans la solution alcoolique, il se précipite du bicarbonate potassique et de la narcotine, que l'on sépare l'un de l'autre par l'eau. Après la saturation avec l'acide acétique en excès, l'ammoniaque n'y précipite la narcotine qu'à l'aide de la chaleur.

La narcotine potassique ne donne pas de précipité avec les sels de baryte et de chaux. Le sel ammoniac en précipite la narcotine au bout de quelque temps. Le nitrate argentique donne un précipité jaune pâle, tellement soluble dans l'eau qu'on ne peut pas le laver. La solution aqueuse noircit, et dépose sur les parois du verre une pellicule métallique, d'une transparence bleue verdâtre. Il se précipite en même temps de la narcotine, noircie par de l'argent ou par de l'oxyde argenteux. L'acétate plombique forme un produit jaune, volumineux, soluble dans un excès de sel plombique : on peut le laver à l'eau et le dessécher; il se dissout dans l'alcool, en même temps qu'il se dépose un peu de carbonate plombique, formé aux dépens de l'acide carbonique de l'air. Par l'évaporation, la solution donne tout à la fois des cristaux de narcotine et des cristaux mamelonnés de narcotine plombique, difficiles à séparer. Le produit, à son plus grand état de pureté possible, renferme 37,9 pour cent d'oxyde plombique; il paraît donc se composer de 2 atomes d'oxyde plombique et 1 atome de narcotine.

Transformations de la narcotine. 1. *Action du chlore.* Suivant *Pelletier*, la narcotine, traitée par une solution aqueuse de chlore, prend d'abord une couleur rouge clair, et se dissout ensuite. En

employant une plus grande quantité de chlore, il se précipite un corps brun, pendant que la liqueur se colore en vert. En traitant cette liqueur par l'ammoniaque, on précipite un produit amorphe d'un beau vert. Le corps brun devient également vert par le lavage, en même temps que l'eau de lavage s'acidifie. Au rapport de *Woehler*, la narcotine jaunit dans le gaz chlore, et cet effet se produit rapidement à + 100° : il ne se forme pas d'eau, mais de l'acide chlorhydrique. La matière jaune se gonfle dans l'eau, pendant qu'une partie se dissout. La liqueur devient d'un jaune foncé par l'évaporation, et laisse un produit vert foncé, soluble dans l'eau : l'ammoniaque y précipite de la narcotine grise, et la liqueur filtrée a une couleur rouge brun.

La partie insoluble dans l'eau se dissout dans l'alcool en jaune, et se dépose par l'évaporation. Le résidu est insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique en extrait de la narcotine, qui est précipitée en rouge carné par l'ammoniaque.

2. L'*acide nitrique* concentré détruit la narcotine en la jaunissant. A chaud, il se produit de l'acide oxalique et un corps jaune amer, que l'on n'a pas étudié.

3. *Action de l'acide sulfurique associé aux suroxydes. a.* En faisant bouillir une solution aqueuse de sulfate narcotique avec de l'*oxyde surplombique*, et y ajoutant goutte à goutte un peu d'acide sulfurique étendu jusqu'à destruction de la base, on obtient, selon *E. Marchand*, par l'évaporation de la liqueur, un corps brun, extrêmement amer, appelé *narcotéine*. Ce corps se dissout dans l'eau et dans l'alcool ; il est peu soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré le dissout en brun rouge, tandis que l'acide nitrique le dissout en jaune.

b. Woehler a particulièrement étudié l'action de l'acide sulfurique, associé au *peroxyde manganique*, sur la narcotine. Nous en avons déjà parlé à l'article *Acide opianique*. Nous rappellerons seulement ici qu'en dissolvant de la narcotine en grand excès dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, et faisant bouillir la liqueur, à laquelle on ajoute du peroxyde manganique par petites portions, on obtient, par refroidissement, l'acide opianique. Dans cette opération, les éléments de la copule se dédoublent de telle façon qu'une partie contribue à la production de l'acide opianique, tandis qu'une autre partie donne naissance à un nouvel alcaloïde qui reste dans l'eau mère, où l'acide opianique s'est dé-

posé. Cet alcaloïde, *Woehler* lui a donné le nom de *cotarnine*, formé par la métathèse des lettres du mot *narcotine*.

Cotarnine. L'eau mère de l'acide opianique contient un mélange de sulfate manganeux, de sulfate cotarnique, et d'une matière colorante jaune. On chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition, et on y ajoute du carbonate sodique : l'acide libre est par là saturé, et il se précipite du carbonate manganeux. La cotarnine reste en dissolution dans la liqueur chaude, qui renferme un léger excès de carbonate sodique. On sature le liquide filtré exactement par de l'acide sulfurique, et on y verse goutte à goutte une solution de chlorure mercurique, qui précipite du chlorure mercurico-cotarnique. Lorsqu'il ne se forme plus de précipité, on porte ce sel double sur un filtre, et on le lave à l'eau, dans laquelle il est à peu près insoluble. On décompose la masse, en suspension dans l'eau, par du sulfide hydrique, qui donne du sulfure mercurique et une solution de chlorure cotarnique; on filtre celle-ci, on la sature par de l'hydrate barytique ajouté en faible excès, et on évapore à siccité. On épuise le résidu par de l'alcool anhydre bouillant qui enlève la cotarnine, et la laisse, par l'évaporation, sous forme d'une matière jaune, radiée. La couleur jaune lui est étrangère; elle appartient à une matière colorante.

Blyth précipita la solution de cotarnine par du chlorure potassique, additionné d'acide chlorhydrique. On mêle le précipité de sel double avec de l'ammoniaque caustique, et on chauffe jusqu'à l'ébullition, en y faisant arriver du sulfide hydrique : tout rentre en dissolution, en même temps qu'il se produit un sulfo-platinate ammonique soluble. On sursature la solution par de l'acide chlorhydrique, qui précipite du sulfate platinique, quoique incomplétement. La liqueur filtrée est brune. En y ajoutant de l'hydrate potassique, on précipite la cotarnine, dont une partie reste en solution dans l'ammoniaque devenue libre : après l'évaporation de celle-ci, tout se précipite.

On dissout la cotarnine colorée dans l'acide chlorhydrique, on fait bouillir la liqueur avec du charbon animal jusqu'à décoloration, et on traite le liquide filtré par de l'hydrate potassique, qui précipite la cotarnine. Après quoi on dissout cet alcaloïde dans de l'eau bouillante, où il cristallise par refroidissement.

La cotarnine forme des cristaux aciculaires, incolores, groupés en étoiles; elle a une saveur très-amère, et exerce sur le papier de

tournesol une réaction alcaline. Elle fond à + 100°, en perdant de l'eau, et brunit sans qu'il y ait décomposition. A une chaleur plus forte, elle se charbonne, en répandant une vapeur d'une odeur désagréable. Le charbon qui reste, quoique peu combustible, brûle sans résidu. La cotarnine, peu soluble dans l'eau froide, se dissout assez bien dans l'eau bouillante. L'alcool la dissout également, mais en lui enlevant de l'eau, de manière à donner une solution brune, semblable à celle qu'on obtient avec la cotarnine fondue. Après l'évaporation de l'alcool, la cotarnine reste à l'état amorphe. Elle est très-soluble dans l'éther. Elle se dissout aussi dans l'ammoniaque, mais pas dans l'hydrate potassique. En dissolution dans l'eau bouillante, la cotarnine ainsi que ses sels sont précipités par les oxydes ferrique et cuivrique.

D'après les analyses concordantes de *Woehler* et de *Blyth*, la cotarnine se compose de ;

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	25	66,707		
Hydrogène.....	26	5,763	Ammoniaque.	7,548
Nitrogène.....	2	6,218	Copule.....	92,452
Oxygène.....	6	21,312		

Poids atomique : 2815,30. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{25}H^{20}O^6 = cot$ Ak. La cotarnine cristallisée est un hydrate représenté par : cot $\dot{A}m + \dot{H}$. Son poids atomique est : = 3040,26. Chauffé à + 100°, il perd 2 atomes ou 7,399 pour cent d'eau.

La décomposition de la narcotine par l'acide sulfurique et le suroxyde manganique peut se représenter de la manière suivante (abstraction faite de la matière colorante qui se produit en même temps) :

1 atome de cotarnine	= 25C	+ 26H	+ 2N	+ 6O
1 atome d'acide opianique	= 20C	+ 18H		+ 9O
1 atome d'acide carbonique	= 1C			+ 2O
3 atomes d'eau	=	6H		+ 3O
1 at. de narcotine avec 6 at. d'oxygène	= 46C	+ 50H	+ 2N	+ 20O

Sels de cotarnine. On n'en a étudié qu'un petit nombre. Ils ont une saveur amère; leur solution aqueuse est précipitée par l'hydrate potassique, mais non pas par l'ammoniaque caustique.

Chlorure cotarnique, *cot* Am Cl. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise, dans une solution très-concentrée, en longues aiguilles, d'un éclat soyeux, contenant 5 atomes ou 14,64 pour cent d'eau, qui s'en vont à + 100°. Tant que la cotarnine est mêlée à la matière colorante jaune, elle montre peu de tendance à cristalliser, et sa solution n'est pas précipitée par la potasse.

Chlorure mercurico-cotarnique, *cot* Am Cl + 2 Hg Cl. Il se précipite sous forme d'un coagulum épais qui est d'un jaune pâle, si la matière colorante n'a pas encore été éliminée. Dans une solution étendue chaude, il ne se précipite pas immédiatement : ce n'est que par le refroidissement qu'il se dépose en un tissu de cristaux déliés, d'un jaune pâle. On peut le faire cristalliser de nouveau dans l'eau chaude ; mais il paraît s'altérer un peu à chaque nouvelle cristallisation.

Chlorure platinico-cotarnique, *cot* Am Cl + Pl Cl^2. Il se précipite sous forme d'une poudre cristalline, jaune pâle, semblable au chlorure platinique ammoniacal, quand on mêle à froid les solutions de chlorure platinique et de chlorure cotarnique. Dans la liqueur chaude étendue il ne se dépose que lentement, sous forme de cristaux mamelonnés, d'un rouge jaunâtre. On obtient ce sel directement, sous forme de cristaux rouges à la surface de la liqueur, en faisant bouillir le chlorure platinico-nitrique avec une solution de chlorure platinique en grand excès. Il renferme 22,89 pour cent de platine.

Le chlorure aurico-cotarnique se produit quand on mêle ensemble le chlorure aurique et le chlorure cotarnique. C'est, d'après *Blyth*, un sel d'un rouge foncé magnifique.

Quant aux oxysels de cotarnine, on sait seulement que l'acide gallique précipite la cotarnine de ses dissolutions salines.

Woehler a décrit un seul produit de transformation de la cotarnine :

L'*acide apophyllique.* On décompose le chlorure platinico-platinique dans l'eau par du sulfide hydrique, on sépare le sulfure platinique par le filtre, on sursature la liqueur acide par de l'hydrate barytique, et on l'évapore à siccité. On épuise le résidu par de l'alcool bouillant, qui dissout de la cotarnine, tandis que la

baryte et l'apophyllate barytique restent non dissous. En faisant bouillir le sel barytique longtemps avec de l'acide sulfurique étendu, on obtient une liqueur jaune, qui, filtrée et évaporée, dépose des cristaux jaunes, faciles à décolorer par une nouvelle cristallisation.

L'acide apophyllique est un acide nitrogéné, susceptible de cristalliser avec ou sans eau. Les cristaux hydratés sont des rhomboèdres incolores; les angles de la base sont 92° et 88°, et les angles des arêtes 106° 28', 103° 24', et 119°. Ils sont clivables parallèlement à la base, et offrent un aspect nacré comme l'apophyllite, d'où le nom d'acide *apophyllique*. Par la chaleur, ils perdent leur eau de cristallisation, même dans l'eau : ils deviennent blancs, sans tomber en poudre. Ils renferment 9 pour cent d'eau. Ils sont peu solubles dans l'eau; une solution aqueuse, saturée à la température de l'ébullition, les dépose, par le refroidissement, en longs prismes groupés ensemble, qui ne s'effleurissent pas. Dans une solution non bouillante, ils se déposent sous forme d'octaèdres carrés, contenant de l'eau. Ils sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther; ils ont une saveur faiblement acide et astringente; ils rougissent fortement le papier de tournesol, et donnent de la leucoline, par la distillation sèche.

L'acide apophyllique donne, avec les bases, des sels solubles. L'apophyllate ammoniacal est très-soluble, et cristallise en tables. L'apophyllate argentique, obtenu par voie de double décomposition, se dépose peu à peu en cristaux stellaires. A une faible chaleur, il détonne aussi vivement que l'oxalate argentique : il laisse un résidu charbonneux qui donne, par une combustion complète, de l'argent métallique en éponge.

On ne réussit pas toujours à se procurer l'acide apophyllique d'après la méthode ci-dessus indiquée, ou bien on ne l'obtient qu'en très-petite quantité. C'est pourquoi il a été difficile de l'étudier complétement.

Revenons maintenant aux transformations de la narcotine.

4. *Action du chlorure platinique.* Cette action a été étudiée par *Blyth*. En dissolvant la narcotine dans de l'acide chlorhydrique, mêlant cette solution avec du chlorure platinique en grand excès, et faisant bouillir le tout, on obtient une liqueur qui devient d'abord rouge orange, puis rouge foncé, au commencement de l'ébullition. Cette même couleur offre aussi le sel double, qui se

précipite. Il se dépose en même temps une petite quantité d'acide opianique. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, le dépôt se redissout, et on voit, à la surface de la liqueur, un amas de cristaux rouge foncé de chlorure platinico-cotarnique. La liqueur filtrée bouillante dépose, par refroidissement, de l'acide opianique. Elle est de couleur foncée, et donne, par l'évaporation, d'abord une plus grande quantité d'acide opianique, puis un mélange cristallin d'acide opianique et d'acide hémipinique; il reste à la fin, après que l'acide chlorhydrique a commencé à s'évaporer, un liquide rouge foncé, où se dépose encore de l'acide hémipinique : l'eau mère contient du chlorure platinico-potassique. Par une évaporation prolongée, il se dépose une poudre d'un blanc pâle, qui paraît être du chlorure platinoso-amidique ammoniacal. L'eau mère renferme, en outre, un peu de sel cotarnique.

La présence du chlorure platineux dans le résidu explique ce qui se passe : le chlorure platinique cède 1 équivalent de chlore, qui se change, aux dépens de l'eau, en acide chlorhydrique; l'oxygène de l'eau, à l'état naissant, produit alors le même effet que l'emploi combiné de l'acide sulfurique et du suroxyde manganique.

Si l'on se sert d'une quantité trop petite de chlorure platinique, par exemple, 1 atome de ce sel pour 2 atomes de chlorure platinico-narcotique, on n'obtiendra pas tout à fait les mêmes transformations : après quelques instants d'ébullition, la liqueur dépose un sel double platinique, sous forme de longues aiguilles jaune orange, dont la composition peut être représentée par (*nrc* $\dot{A}m\,\ddot{C}l + \ddot{P}t\,\ddot{C}l^2$) + (*cot* $\dot{A}m\,\ddot{C}l + \ddot{P}t\,\ddot{C}l^2$). Bouilli quelques moments dans de l'ammoniaque, il se décompose en narcotine et en chlorure platinique ammoniacal, insolubles, et en cotarnine qui se dissout dans l'ammoniaque, et se dépose par l'évaporation de celle-ci. On sépare le chlorure platinique ammoniacal de la narcotine par de l'alcool bouillant. La formation du sel complexe, dont nous venons d'indiquer la formule probable, tient sans doute à ce que le chlorure platinique employé ne suffisait pas à la destruction totale de la narcotine : le sel double de la narcotine non détruite se combine alors avec le sel double platinico-cotarnique.

Blyth en a cependant donné une autre explication. Il analysa le produit soigneusement, et y supposa l'existence d'une nouvelle

base, unie à 1 atome de chlorure platinique. Cette base serait formée de $\frac{1}{2}$ atome de narcotine et de $\frac{1}{2}$ atome de cotarnine, qui fut supposée contenir 36 atomes de carbone, bien qu'il n'y en ait réellement que 35 $\frac{1}{2}$ atomes. Cette nouvelle base hypothétique, il l'appela *narcogénine*, et la représenta par la formule $\ddot{N}H^3 + C^{36} H^{38} N^2 O^{10}$. Dès qu'on cherche à l'isoler du sel platinique, elle se décompose, suivant *Blyth*, de manière que 2 atomes donnent 1 atome de narcotine, 1 atome de cotarnine et 1 atome d'acide carbonique, formé aux dépens de l'oxygène de l'air. *Blyth* fonda cette manière de voir sur une analyse du sel double platinique : dans l'une des hypothèses, le carbone doit être de 40,04, et, dans l'autre, de 40,39. Mais *Blyth* se servit d'un produit qui certainement n'était pas tout à fait pur, car l'analyse donna jusqu'à 40,62 pour cent de carbone. La narcogénine ne grossira donc pas la liste des alcaloïdes.

5. *Action de la chaleur.* Voici à cet égard les expériences de *Woehler :* Quand on chauffe la narcotine dans un bain jusqu'à fusion, elle commence à se colorer, et finit par devenir d'un rouge jaunâtre. A + 220°, elle se boursoufle, dégage du gaz ammoniac, et se solidifie en une masse poreuse, qu'on peut réduire en une poudre brune. En épuisant cette poudre par de l'acide chlorhydrique étendu, dissolvant le résidu par de la potasse caustique, et traitant la solution par de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité gélatineux, rouge jaunâtre, semblable à de l'oxyde ferrique précipité. Lavé, desséché et dissous dans l'alcool bouillant, ce précipité donne une solution rouge jaunâtre foncé, et un faible résidu brun foncé. Cette solution est précipitable par l'eau, et laisse par l'évaporation un corps brun foncé. Par une ébullition prolongée dans l'eau, il perd sa solubilité dans l'ammoniaque, et presque aussi dans la potasse caustique. On l'a trouvé composé de 64,62 de carbone, 5,01 d'hydrogène, et 30,37 d'oxygène. C'est un acide humoïde, que *Woehler* a nommé *acide humopinique*. L'humopinate barytique, qu'il a analysé, renferme 18 pour cent de baryte.

En épuisant l'acide humopinique, tel qu'il est d'abord obtenu, par l'eau, on obtient une solution jaune qui renferme, outre l'acide humopinique, une base organique. L'acide chlorhydrique y précipite l'acide humopinique, tandis que la base, s'unissant à l'acide, reste en dissolution. L'acide chlorhydrique qui a servi

à l'extraction de l'acide humopinique se combine avec la même base, que l'on précipite par les chlorures platinique et mercurique; mais le précipité est mêlé à d'autres produits de décomposition, qui lui communiquent, ainsi qu'à la liqueur, une coloration bleue ou bleue verte; le chlorure ferrique lui donne une couleur bleue noirâtre. On ne réussit point à l'obtenir pur de toute espèce de mélange; mais, dans l'eau, il ne se dissout pas; le sel mercurique s'y dépose en petits cristaux blancs, et le sel platinique en mamelons d'un jaune rougeâtre, contenant 13,4 pour cent de platine.

La narcotine, employée à l'intérieur comme médicament, ne produit aucun effet particulier. D'après *Orfila*, les hommes peuvent prendre quelques gros de narcotine par jour, sans qu'elle produise le moindre effet, sous quelque forme qu'on la prenne. A la dose d'un demi-gros, dissoute dans de l'huile, elle tue assez rapidement les chiens; de plus petites doses les tuent plus lentement, en produisant une stupeur de laquelle l'animal ne se réveille pas. Cette dissolution, injectée dans les veines jugulaires, tue immédiatement; elle est, au contraire, sans effet quand on l'introduit dans le tissu cellulaire. L'acétate narcotique est presque sans effet sur les chiens.

De quelques alcaloïdes de l'opium, dont la connaissance est moins certaine (1).

Pendant les opérations auxquelles l'opium est soumis pour en extraire la morphine, on obtient plusieurs corps parfaitement distincts des quatre alcaloïdes que nous venons de décrire. Deux de

(1) Voyez : *Nouvelles recherches sur l'opium*, par Pelletier. (Annales de chimie et de physique, t. L, p. 240.)

Réflexions sur le dernier mémoire de M. Pelletier, par Couërbe. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 22.)

Réponse de M. Pelletier à la note de Couërbe. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 29.)

Sur l'opium du Bengale et un principe particulier qui s'y trouve, par Merck. (Annales de Liebig, t. XXI, p. 201.)

Analyses de plusieurs principes immédiats, etc., par Couërbe. (Annales de chimie et de physique, t. LIX, p. 136.)

(*Note du traducteur.*)

ces corps, la *narcéine* et la *pseudomorphine*, furent découverts par *Pelletier*; la *porphyroxine* le fut par *Merck*.

Pelletier indiqua la méthode suivante pour extraire la narcéine : On dissout l'extrait d'opium aqueux dans l'eau, et on mêle cette solution bouillante avec de l'ammoniaque en faible excès. (Si l'addition de l'ammoniaque a été trop forte, on en chasse l'excès par une ébullition prolongée.) Par un refroidissement lent, la liqueur dépose la morphine, mêlée d'une très-petite quantité de narcotine et d'acide méconique. En évaporant la liqueur jusqu'à un petit volume, il se dépose encore un peu de morphine. Elle ne contient alors que de l'acide méconique, que l'on précipite par de l'hydrate barytique; après quoi on filtre, on enlève la baryte par le carbonate ammoniacal, et on évapore la solution claire au bain-marie, jusqu'à consistance d'un sirop épais. Par quelques jours de repos dans un endroit froid, la narcéine se dépose en cristaux. On sépare la masse extractiforme par voie d'expression, et on dissout les cristaux impurs dans l'alcool anhydre bouillant; il reste une matière noire, visqueuse, insoluble. On élimine la plus grande partie de l'alcool par la distillation, et le liquide restant donne des cristaux de narcéine, que l'on purifie et décolore par des cristallisations répétées. On atteint encore plus facilement ce but en dissolvant la narcéine dans une faible lessive alcaline bouillante, et sursaturant faiblement la solution par de l'acide acétique; par le refroidissement, la narcéine cristallise à l'état de pureté.

D'après *Couërbe*, on prépare la narcéine de la manière suivante : On épuise l'opium par l'eau, on condense la solution jusqu'à 12° ou 15° de l'aréomètre de Baumé, et on le mêle avec du chlorure calcique, représentant le huitième du poids de l'opium employé. On chauffe ensuite le mélange jusqu'à l'ébullition; par le refroidissement, la liqueur se prend en une bouillie cristalline de méconate calcique, contenant en même temps des cristaux de chlorures morphique et codéique. On exprime l'eau mère de couleur foncée, on l'évapore jusqu'à consistance d'un sirop épais, et on l'étend avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique; il se manifeste, à la surface de la liqueur, une matière noire poisseuse, qu'on éloigne. Puis on filtre la liqueur, et on la traite par de l'ammoniaque : il se précipite de la thébaïne et de la morphine, qu'on sépare par le filtre. On évapore la liqueur filtrée jusqu'à con-

sistance de miel, et on la traite par de l'éther qui enlève la méconine, corps cristallin dont il sera question à l'histoire de l'opium. On enlève la méconine complétement par un traitement répété avec de l'éther; après quoi on expose la masse à un endroit frais : il se forme peu à peu des cristaux de narcéine, qu'on exprime et qu'on purifie d'après les préceptes ci-dessus indiqués.

La narcéine jouit des propriétés suivantes : elle cristallise en aiguilles capillaires, entrelacées, qui, vues au microscope, sont des prismes quadrilatères aplatis. Elle n'a ni odeur ni couleur, donne une saveur amère, légèrement piquante, analogue à ce qu'on éprouve en mettant la langue entre un morceau d'argent et de zinc, et en réunissant les deux métaux devant l'extrémité de la langue. A + 14°, elle exige 375 parties d'eau pour se dissoudre; et à + 100°, seulement 275 parties. Elle est soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther exempt d'alcool; ce qui permet de la séparer facilement de la méconine, qui est soluble dans l'éther. Elle entre en fusion à + 92°. Par le refroidissement, elle se prend en une masse blanche transparente, qui présente à la surface des traces d'une cristallisation dendritique. A + 110°, elle jaunit, et se décompose par la distillation. On obtient, par ce moyen, un liquide acide, une résine pyrogénée, brune, d'une odeur balsamique, et à la fin un sublimé acide cristallisé, qui devient bleu par les sels ferriques. Les acides, même étendus, dissolvent la narcéine; lorsqu'on évapore ces solutions, la narcéine cristallise seule, sans acide. Cependant elle ne paraît pas être complétement dépourvue de la faculté de s'unir aux acides, et il paraît que ces combinaisons sont bleues lorsqu'elles contiennent une certaine quantité d'eau. Lorsqu'on fait passer du gaz acide chlorhydrique sec sur de la narcéine, une portion de ce gaz est absorbée, et la narcéine se colore en jaune. Si on l'humecte alors avec de l'eau, elle prend une belle couleur bleue; mais une plus grande quantité d'eau la dissout sans se décolorer, et l'ammoniaque la précipite sans altération de la liqueur. D'autres acides minéraux produisent également des combinaisons bleues, si les acides dans lesquels on dissout la narcéine contiennent une certaine quantité d'eau qui doit être petite. Les acides végétaux n'opèrent pas ce phénomène. Si l'on ajoute une plus grande quantité d'eau, la solution se décolore; mais il suffit de la concentrer par l'évaporation, pour qu'elle redevienne bleue. Une solution que l'eau a rendue

incolore reprend sa couleur bleue lorsqu'on y ajoute du chlorure calcique fondu. Les solutions de la narcéine dans les acides oxalique, tartrique ou citrique, sont également bleuies par le chlorure calcique; mais cette couleur bleue dépend de la formation d'une certaine quantité de chlorure narcéique. L'iode, en se combinant avec la narcéine, produit une masse noire, ou plutôt bleu très-foncé, comme on peut s'en convaincre en broyant la combinaison avec un corps pulvérulent blanc. L'eau bouillante dissout cette masse sans se colorer; mais, par le refroidissement, elle la dépose de nouveau en violet ou en bleu. La combinaison violette ou rouge a perdu de l'iode, qui peut être expulsé par l'ébullition, de manière que la narcéine reste à l'état incolore, et peut être ainsi extraite de la liqueur. Les acides concentrés décomposent la narcéine. L'acide nitrique la transforme en acide oxalique, qui cristallise d'une eau mère amère.

Dans une expérience entreprise pour déterminer la capacité de saturation de la narcéine, *Couërbe* trouva que les combinaisons de cette substance sont tellement faibles, qu'il ne put obtenir de rapport de combinaison déterminé. Nous possédons une analyse de *Couërbe* et une de *Pelletier*. Inutile de dire que les résultats de ces analyses n'ont pu être contrôlés. Ces chimistes ont trouvé :

	Pelletier.	Couërbe.
Carbone.....	54,73	57,018
Hydrogène.....	6,52	6,637
Nitrogène.....	4,33	4,760
Oxygène.....	34,42	31,585

Pelletier, en admettant l'existence de 1 équivalent de nitrogène, établit la formule $C^{29} H^{48} N^{2} O^{16}$, et *Couërbe*, $C^{28} H^{48} N^{2} O^{12}$. Mais, à l'époque où ces analyses furent faites, on ne connaissait pas de méthode exacte pour doser le nitrogène. D'ailleurs les éléments de la narcéine ont été déterminés d'après les poids atomiques anciens.

Les *sels de narcéine* n'ont pas encore été étudiés. La narcéine, traitée par de l'acide chlorhydrique médiocrement concentré, se boursoufle, et offre l'aspect d'une bouillie cristalline, entourée d'un liquide bleu. Le tout se dissout dans un peu d'eau tiède; la solution n'a pas de saveur amère, et, d'après mes expériences, le chlo-

rure platinico-sodique y précipite, au bout de quelques instants, un sel double jaune cristallin, qui se dissout un peu dans l'eau tiède, surtout en y ajoutant de l'acide chlorhydrique. En partie par refroidissement, en partie par évaporation, ce sel double cristallise en prismes déliés, jaune foncé, à sommet tronqué obliquement.

Pseudomorphine. Cette substance fut également découverte par *Pelletier*, qui la considère comme une base végétale, et lui donna le nom dérivé de ψεῦδος, faux, parce qu'elle produit avec les sels ferriques la même réaction que la morphine. Car ces sels la colorent en bleu, et l'acide nitrique lui communique une couleur rouge, ce qui peut la faire confondre avec la morphine. Toutes les espèces d'opium ne contiennent pas de la pseudomorphine.

Le nom de *pseudomorphine* ne pourra plus être conservé, s'il est démontré que ce corps n'est pas un mélange de morphine avec un autre produit. Dans ce cas, je proposerai le nom de *phormine*, formé de la transposition des lettres du mot *morphine*.

Dans la fabrique de *Pelletier*, où on prépare la morphine en grand, on ne rencontra la phormine que deux fois, et cela toujours dans l'opium du Levant. Lorsqu'on précipite par l'ammoniaque la solution de l'extrait aqueux de cette espèce d'opium, on obtient toujours de la morphine, mêlée de beaucoup de narcotine. Si l'on traite cette morphine par de la soude caustique, la narcotine ne se dissout pas ; en sursaturant ensuite la lessive d'acide sulfurique et la mêlant avec de l'ammoniaque, on obtient la morphine. Si on filtre, et qu'on évapore la liqueur qui surnage la morphine, elle devient faiblement acide, et dépose une substance blanchâtre en paillettes micacées, qui, étant redissoutes dans l'eau bouillante, se prennent de nouveau en cristaux par le refroidissement. Il faut beaucoup d'eau pour les dissoudre. Ces paillettes sont une combinaison de pseudomorphine et d'acide sulfurique ; la quantité de cet acide qu'elles contiennent est de 0,0883. A + 14°, l'eau dissout 0,0013 de cette combinaison ; mais à + 100°, elle en dissout jusqu'à 0,08 de son poids : la combinaison dissoute à cette température se sépare de nouveau en cristaux par le refroidissement. Pour la débarrasser de l'acide sulfurique, il faut mêler sa solution bouillante avec un peu d'ammoniaque ; après quoi la pseudomorphine cristallise seule. Elle forme alors des paillettes qui ne sont pas

aussi brillantes que celles du sulfate; et se dissout beaucoup plus difficilement dans l'eau. Elle est insoluble dans l'alcool anhydre et l'éther, mais l'alcool de 0,833 en dissout une petite quantité. L'eau qui contient de l'ammoniaque caustique n'en dissout pas plus que l'eau pure; mais si l'eau contient de la potasse ou de la soude caustique, elle la dissout abondamment. Les acides la précipitent de ces solutions, mais dans ce cas elle entraîne toujours une portion de l'acide. Les acides sulfurique et nitrique étendus en dissolvent peu, l'acide chlorhydrique étendu en dissout davantage, et l'acide acétique en dissout le plus. Avec l'acide nitrique, elle offre la même réaction qu'avec la morphine; elle y prend une couleur rouge intense, et se transforme à la fin en acide oxalique. Avec les sels ferriques, principalement avec le chlorure ferrique, elle bleuit comme la morphine. Elle se dissout en quantité notable dans le chlorure ferrique; la dissolution bleue devient verte par l'ébullition, et si on la sature d'ammoniaque, il ne se forme qu'un léger précipité, tandis que la liqueur tourne au rouge vineux. Elle ne peut être sublimée. Par la distillation sèche, elle donne de l'huile, une eau acide, d'où la potasse dégage de l'ammoniaque, et un charbon volumineux qui brûle sans résidu. D'après les expériences de *Magendie*, elle n'agit pas comme un poison. *Pelletier*, qui l'a analysée, l'a trouvée composée de :

Carbone.....	52,74
Hydrogène.....	5,81
Nitrogène.....	4,08
Oxygène.....	37,37

Pelletier déduisit de là la formule $C^{30} H^{36} N^{2} O^{14}$. On peut appliquer à ce résultat les mêmes observations que nous avons faites à propos de l'analyse de la narcéine.

Porphyroxine. Ce corps fut découvert par *Merck*, qui le trouva dans l'opium du Bengale et de Smyrne; mais probablement il existe dans toute espèce d'opium. Son nom est dérivé de πορφύρεος, pourpré, et de ὀξύς, acide, parce qu'il prend une couleur rouge au contact de l'acide chlorhydrique en excès. Ce nom ne pouvant être conservé, je propose celui d'*optne*.

Mode de préparation. On réduit l'opium en poudre, et on le traite d'abord par l'éther; puis on le fait digérer, à une douce

chaleur, avec de l'eau contenant un peu de carbonate potassique, pour enlever des acides. On traite le résidu de nouveau par l'éther, qui dissout la codéine, la thébaïne et l'opine. On évapore l'éther, et on dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique; en traitant la solution par l'ammoniaque, on précipite la thébaïne et l'opine, tandis que la codéine reste en dissolution. En traitant le précipité par l'esprit-de-vin, on dissout l'opine, tandis que la thébaïne reste insoluble.

Riegel prépare l'opine de la manière suivante: On épuise de l'opium de Smyrne par de l'éther bouillant, et on distille la solution jusqu'à siccité. On épuise le résidu résinoïde par de l'alcool bouillant, qui dissout la narcotine et l'opine. On évapore la liqueur jusqu'à un certain degré de concentration, et on la traite par l'ammoniaque en excès pour précipiter les alcaloïdes, que l'on lave et dissout dans l'acide chlorhydrique. Cette solution, exposée à un endroit tiède et sec, dépose la narcotine, jusqu'à ce que l'eau mère ne renferme plus que l'opine. On la décante, et on la traite par l'ammoniaque: l'opine se précipite, on la lave, et on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

L'opine cristallise en petites aiguilles brillantes; elle est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther, et dans les acides étendus. En dissolution dans les acides, elle est précipitée par les alcalis sous forme d'une masse volumineuse, légère, qui s'agglutine par la chaleur, et devient susceptible d'être réduite en poudre. Ses dissolutions dans les acides minéraux deviennent rouges par l'ébullition. En traitant la liqueur rouge par les alcalis, on précipite l'opine incolore. Sa dissolution dans l'acide acétique peut être bouillie sans se colorer en rouge. L'opine ne présente pas de réaction alcaline. On n'a décrit ni analysé aucun de ces sels.

Merck indique le procédé suivant pour reconnaître l'opium dans les expertises médico-légales: On concentre le liquide (que l'on suppose renfermer de l'opium) par l'évaporation, on le traite par de l'hydrate potassique, et on l'agite avec de l'éther. Puis on plonge dans l'éther, qui se sépare, un petit ruban de papier, que l'on retire pour le dessécher; on répète cette manœuvre à plusieurs reprises, et toujours avec le même papier, sur lequel l'opine s'est déposée. En humectant ce papier d'acide chlorhydrique, et l'exposant à la vapeur d'eau bouillante, on le voit se colorer en rouge, par suite de l'action de l'acide sur l'opine.

En résumé, l'opium renferme au moins sept alcaloïdes. On peut se demander s'ils sont tous originairement contenus dans l'opium, ou si quelques-uns d'entre eux sont des produits de transformation dus à l'emploi des méthodes de préparation. Cette question ne pourra être résolue que lorsqu'on aura mieux étudié l'influence des différents réactifs sur les principales bases végétales de l'opium.

Strychnine (1).

La strychnine fut découverte, en 1818, par *Pelletier* et *Caventou*. Elle existe dans plusieurs espèces de strychnos. Ces chimistes l'ont trouvée dans le *strychnos Ignatii* (fève de St.-Ignace), dans le *strychnos nux vomica* (noix vomique), et dans le bois du *strychnos colubrina* (bois de couleuvre). Plus tard, ils la trouvèrent aussi dans une préparation vénéneuse appelée *upas* ou *woorara*, qui sert aux indigènes de Bornéo à empoisonner leurs flèches. Dans tous ces corps, elle est combinée avec de l'acide lactique (pris

(1) Voyez : *Note sur un nouvel alcali*, par Pelletier et Caventou. (Annales de physique et de chimie, t. VIII, p. 323.)

Nouvelles recherches sur la strychnine et sur les procédés employés pour son extraction, par Pelletier et Caventou. (Journal de pharmacie, t. VIII, p. 305.)

Extrait d'un mémoire sur un procédé pour obtenir la strychnine, par Henry. (Journal de pharmacie, t. VIII, p. 401.)

Note sur l'extraction de la strychnine, par Robiquet. (Journal de pharmacie, t. XI, p. 580.)

Préparation des principes contenus dans la fève de Saint-Ignace. (Annales de Berlin, t. XXVIII, p. 208.) En allemand.

Quelques nouvelles modifications au procédé pour extraire la strychnine, par Henry fils. (Journal de pharmacie, t. XVI, p. 751.)

Préparation de la strychnine, par Pettenhofer. (Repert. f. pharm., t. VII, p. 225.)

Note sur l'extraction de la strychnine, par Couërbe. (Journal de pharmacie, t. XI, p. 492.)

Sur l'eau contenue dans le sulfate de strychnine et de brucine, par Liebig. (Annales de Poggendorff, t. XXI, p. 487.)

Sur un des caractères de la strychnine, par E. Marchand. (Journal de chimie médic.; janv. 1844.)

Action de l'oxygène à l'état naissant sur la strychnine, par H. Rousseau. (Journal de chimie médicale, t. XXI, p. 415.)

Sur la classification chimique des substances organiques (*analyse de la strychnine*), par Gerhardt. (Revue scientifique, t. XXVIII, p. 34; t. XXX, p. 1.)

(*Note du traducteur.*)

autrefois pour un acide particulier, sous le nom d'*acide igasurique*), et, la plupart du temps, avec un sel d'un autre alcali végétal, la brucine, duquel il faut chercher à la séparer quand on la prépare. L'upas ne renferme que des traces de ce dernier sel.

C'est de la fève Saint-Ignace (qui contient environ 1 ½ pour cent de cet alcaloïde) que la strychnine s'extrait le plus facilement, quoiqu'à grands frais. *Pelletier* et *Caventou* prescrivent de râper les fèves, de les faire digérer avec de l'éther, qui dissout une graisse particulière, puis de la faire bouillir plusieurs fois avec de l'alcool; de distiller celui-ci, et de faire bouillir l'extrait restant avec de la magnésie et de l'eau. Le précipité est bien lavé, séché et bouilli avec de l'alcool anhydre, qui dissout la strychnine. La fève de Saint-Ignace contient très-peu de brucine.

Mais le traitement par l'éther est très-coûteux, et en outre il n'est pas toujours facile de se procurer de la fève de Saint-Ignace, tandis qu'on trouve partout de la noix vomique. A la vérité, celle-ci renferme peu de strychnine, et est difficile à réduire en poudre; néanmoins il est plus avantageux de l'employer. On sèche la noix vomique dans un four de boulanger: elle devient si cassante, qu'on peut la réduire en poudre tant qu'elle est chaude, et avant qu'elle ait attiré de l'humidité; on fait digérer cette poudre avec de l'alcool, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien, et on distille la dissolution jusqu'à ce que la plus grande partie de l'alcool soit évaporée. Ou bien on humecte la noix vomique avec très-peu d'eau et de vinaigre; et quand elle est devenue assez molle pour qu'on puisse la délayer, on verse dessus de l'esprit-de-vin, et on la fait digérer à plusieurs reprises avec de nouvelles portions de ce dissolvant. On distille ensuite l'esprit-de-vin. La masse qui reste dans l'un et l'autre cas est mêlée avec beaucoup d'eau et bouillie avec de la magnésie, qui précipite la strychnine (1). Le précipité est bien lavé à l'eau froide, et traité par l'alcool bouillant, d'une densité de 0,806. Cette dissolution, distillée jusqu'à consistance de sirop clair, forme après le refroidissement un magma qui devient grenu au bout de quelque temps. Arrivé à ce point, on le lave à l'esprit-de-vin froid, d'une densité de 0,88, pour le débarrasser de la brucine et des matières extractives et

(1) La liqueur filtrée, abandonnée à l'évaporation spontanée, donne, d'après *Pelletier* et *Caventou*, 10 grains de brucine cristallisée par livre de noix vomique.

colorantes ; la strychnine reste. On la dissout dans l'alcool bouillant, et on la laisse cristalliser. Si, pour précipiter la strychnine, on emploie, au lieu de magnésie, la potasse ou l'ammoniaque caustique, elle se dépose sous forme d'une masse visqueuse, gluante, qui se gonfle au bout de quelques jours et se réduit en poudre, en absorbant de l'eau. Cet effet est dû à la brucine qu'elle contient, qui est précipitée à l'état anhydre, et se transforme en hydrate. Une livre de noix vomique donne 17, ou tout au plus 18 grains de strychnine.

D'après *Wittstock*, 16 onces de noix vomique, traitées comme il suit, fournissent 40 grains de nitrate strychnique et 50 grains de nitrate brucique. On fait bouillir la noix vomique avec de l'eau-de-vie de 0,94, on décante la liqueur, et on sèche la noix vomique dans un four ; il est alors facile de la réduire en poudre. On traite cette poudre 2 à 3 fois par l'eau-de-vie, on réunit toutes les liqueurs, et on distille l'esprit-de-vin. On verse dans la liqueur restante de l'acétate plombique, jusqu'à ce que celui-ci ne produise plus de précipité ; par ce moyen, on sépare de la matière colorante, de la graisse, et des acides végétaux. On lave bien le précipité. La liqueur filtrée est évaporée, jusqu'à ce qu'il reste, par 16 onces de noix vomique, 6 à 8 onces de liquide ; on ajoute à ce dernier 2 gros de magnésie, et on laisse reposer le mélange pendant plusieurs jours, afin que toute la brucine soit séparée. On recueille le précipité sur un linge, on l'exprime, on le délaye dans l'eau froide, et on l'exprime encore ; on répète ce traitement plusieurs fois, après quoi on dessèche le précipité, on le pulvérise, et on l'épuise par l'alcool de 0,835 : en distillant l'alcool, la strychnine se sépare sous forme d'une poudre blanche, cristalline, assez pure, tandis que la brucine reste dans l'eau mère. Il convient alors de traiter celle-ci et la strychnine ensemble par l'acide nitrique étendu, dont il ne faut pas mettre un excès, et d'évaporer la dissolution à une douce chaleur ; le sel strychnique se dépose en cristaux penniformes, parfaitement blancs et purs, qu'on enlève. Plus tard, une portion du sel brucique se dépose en cristaux solides ; mais la plus grande partie forme, à cause des corps étrangers qu'elle retient, une masse gommeuse qu'il faut reprendre par la magnésie, l'alcool, etc., pour obtenir des cristaux de nitrate brucique. Quand on précipite la brucine, il en reste toujours dans la dissolution une assez grande quantité, qui ne

se dépose qu'au bout de six à huit jours en grains cristallins.

La dissolution alcoolique de strychnine, étendue d'un peu d'eau, cristallise, par l'évaporation spontanée, en petits prismes blancs, quadrilatères, terminés en pyramide. Quelquefois le prisme est remplacé par l'octaèdre. Par une évaporation rapide et poussée trop loin, la strychnine se dépose sous forme d'une poudre grenue. Elle réagit à la manière des alcalis sur les couleurs végétales. Elle a une saveur très-amère, presque insupportable, avec un arrière-goût métallique. Elle est sans odeur, ne s'altère pas à l'air, n'entre pas en fusion quand on la chauffe, ne perd point d'eau, et se décompose déjà entre + 312° et 315°. A la distillation sèche, elle donne une masse noire, boursouflée, dégage les produits ordinaires de la distillation sèche des matières végétales, et laisse un charbon gonflé. Elle est très-peu soluble dans l'eau, car elle ne se dissout que dans 2500 parties d'eau bouillante et dans 6667 parties d'eau froide; cette dernière dissolution, étendue de 100 fois autant d'eau, a encore une amertume sensible. L'alcool anhydre ne dissout point la strychnine. A la température de + 15°, l'alcool de 0,820 n'en dissout que des traces : ce n'est que l'alcool plus dilué qui, à l'aide de l'ébullition, en dissout une quantité sensible. Selon *Duflos*, la strychnine se dissout le plus dans l'alcool de 0,889, qui en prend jusqu'à 5 pour cent de son poids. L'éther n'en dissout point, ou peu. Les huiles volatiles la dissolvent, et, par le refroidissement de la dissolution saturée à chaud, une partie de la strychnine cristallise. Les huiles grasses en dissolvent très-peu, mais en prennent une saveur amère.

La composition de la strychnine n'est pas encore définitivement fixée. Les analyses de *Pelletier*, de *Dumas*, de *Liebig*, de *Regnault* et de *Gerhardt*, s'accordent très-sensiblement entre elles; mais le poids atomique de la strychnine est si élevé, que, tout en tenant compte des légères variations qu'offrent dans leurs résultats les méthodes analytiques employées, le choix est incertain entre plusieurs formules, qui sont toutes également probables. La formule que *Gerhardt* a déduite de son analyse, et de celle de *Regnault*, a pour elle, autant qu'il est permis de le juger, la plus grande probabilité. La voici :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	44	75,898		
Hydrogène.	48	6,878	Ammoniaq.	4,88
Nitrogène.	4	8,039	Copule. . . .	95,12
Oxygène.	4	9,185		

Poids atomique : 4354,92. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{44}H^{42}N^2O^4 =$ *str* Ak. La strychnine ne se combine pas avec l'eau.

Regnault établit la formule $C^{43}H^{46}N^4O^4$, et *Liebig* déduisit de son analyse la formule $C^{44}H^{46}N^4O^4$. Le sel double platinique doit, d'après la formule proposée, contenir 17,781 pour cent de platine. *Liebig* trouva, dans trois expériences, 17,678; 17,749; 18,098 pour cent.

Les *sels strychniques* ont été étudiés plus que ceux de tout autre alcali végétal. La strychnine est un des alcalis végétaux les plus basiques; elle précipite la plupart des bases inorganiques non alcalines, et forme des sels doubles avec plusieurs d'entre elles. Les sels strychniques ont une saveur extrêmement amère et désagréable.

On reconnaît la présence de la strychnine en mêlant la solution d'un sel strychnique avec une solution concentrée de rhodanure potassique : au bout de quelques minutes, il se dépose des cristaux de rhodanure strychnique en groupes stellaires. Les sels strychniques ne sont rougis par l'acide nitrique qu'autant qu'ils sont mêlés de brucine, ce qui arrive fréquemment. D'après *Duflos*, les solutions de sels strychniques sont colorées en bleu clair par le chlorure aurique, et en verdâtre par le manganate potassique. Elles deviennent bleues ou bleu foncé par les suroxydes manganique ou plombique, ainsi que par l'acide sulfurique concentré, surtout s'il contient des traces d'acide nitrique.

Chlorure (chlorhydrate) *strychnique*, *str* Am Cl. Il cristallise en aiguilles quadrilatères agglomérées en mamelons, qui perdent à l'air leur transparence; il contient de l'eau de cristallisation, qui s'en va à l'air; à + 100°, il reste encore 2 atomes, qui ne s'en vont qu'à + 150°. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sulfate. Chauffé jusqu'à ce que la base commence à se décomposer, il dégage de l'acide chlorhydrique. En versant du chlorure mercurique dans une dissolution de chlorure strychnique, il se pré-

cipite un sel double blanc et floconneux; la même chose arrive quand on remplace le chlorure par le cyânure mercurique.

Chlorure platinico-strychnique, *str* Am Cl + Pt Cl^2. En mêlant ensemble des solutions de chlorures platinique et strychnique, il se précipite sous forme d'une poudre jaune, contenant 17,781 pour cent de platine.

L'*iodure strychnique* cristallise en aiguilles blanches. Ce sel est si peu soluble dans l'eau froide, qu'il se précipite quand on verse de l'iodure potassique dans la dissolution d'un sel strychnique; il est bien plus soluble dans l'eau que dans l'alcool. Les cristaux contiennent, selon *Regnault*, 4 atomes d'eau.

Quand on fait bouillir des atomes égaux de strychnine et d'iode dans de l'alcool de 0,90, il se dissout du *sesqui-iodure strychnique*, qui cristallise, par refroidissement, en paillettes jaunes, semblables à l'or musif. Il se compose, d'après une analyse de *Regnault*, de *str* Am I + *str* Am I^2. Il est insoluble dans l'eau, même dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'éther; d'abord insipide sur la langue, il a un arrière-goût amer et astringent.

Le *cyanure strychnique* s'obtient en dissolvant la base dans l'acide. La dissolution peut être évaporée sans que l'acide se dégage; on peut la faire cristalliser ou même l'évaporer à siccité; après quoi le sel se redissout facilement dans l'eau, et précipite en bleu les sels ferriques.

Rhodanure strychnique. Lorsqu'on mêle la solution d'un sel strychnique dans l'eau avec une solution de rhodanure potassique, la liqueur se trouble; et, pour peu qu'on la remue, elle dépose un sel insoluble, cristallisé en étoiles fines et blanches. Ce sel se redissout lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à + 70°; mais il se sépare de nouveau en aiguilles d'un éclat soyeux, lorsque la température s'abaisse jusqu'à + 17°,5. Par ce moyen, on peut découvrir 1 partie de strychnine dissoute dans 375 parties d'une liqueur. Cette combinaison a été décrite pour la première fois par *Artus*, qui la regarde comme applicable à la recherche de très-petites quantités de strychnine.

Sulfates strychniques. 1. *Sulfate neutre*. Il cristallise en petits cubes qui deviennent opaques à l'air, sans perdre sensiblement de leur poids. Le sel fond dans son eau de cristallisation à une température très-peu élevée, et se solidifie quand cette eau s'est évaporée. Selon *Regnault*, ce sel contient 7 atomes ou 13,94

pour 100 d'eau; il exige pour sa dissolution 10 parties d'eau.

2. *Bisulfate strychnique*, *str* $\dot{A}m\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. On l'obtient en ajoutant au sel neutre un excès d'acide sulfurique, évaporant la liqueur, et enlevant l'acide non combiné par l'éther. Il cristallise en aiguilles fines, dont la saveur est à la fois acide et amère. On peut enlever avec un peu d'éther l'acide libre que renferme l'eau mère.

Sulfate strychnico-cuivrique. On le prépare en faisant bouillir avec de la strychnine une dissolution de sulfate cuivrique, filtrant la liqueur pour la séparer de l'oxyde cuivrique précipité, et évaporant la dissolution vert pâle; le sel double cristallise en aiguilles longues et vertes.

Nitrates strychniques. 1. Le *sel neutre* s'obtient en saturant l'acide nitrique étendu par la strychnine. Après l'évaporation, il cristallise en aiguilles nacrées, réunies en faisceaux. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide; l'alcool en dissout une quantité insignifiante, et l'éther n'en dissout point. Chauffé à l'état sec, un peu au-dessus de 100°, il est facilement détruit, devient jaune, se gonfle, détonne légèrement, mais sans dégagement de lumière, et laisse une masse charbonneuse.

2. *Binitrate strychnique.* Il prend naissance quand on verse quelques gouttes d'acide nitrique dans une dissolution saturée, tiède, du sel neutre. Pendant le refroidissement, le sel acide cristallise en aiguilles très-fines. Par la dessiccation il devient rouge, et quand on le chauffe, il se décompose avec une légère détonnation et dégagement de lumière.

Phosphate strychnique. Il est difficile de l'obtenir à l'état neutre, et on ne peut y parvenir que par voie de double décomposition. En dissolvant de la strychnine dans l'acide phosphorique jusqu'à ce que celui-ci refuse d'en prendre, il ne se forme qu'un sursel, qui cristallise, par l'évaporation, en prismes quadrilatères. Par le refroidissement d'une solution saturée, il se dépose des cristaux aciculaires. Desséchés à l'air, ils renferment 7 atomes d'eau, dont 6 atomes ou 7,95 pour cent s'en vont, d'après *Anderson*, à + 126°, en laissant *str* $\dot{A}m\dddot{P} + \dot{H}$: le dernier atome ne s'en va qu'après la destruction du sel. — Le *sel neutre*, *str* $\dot{A}m^2\dddot{P} + \dot{H}$, s'obtient, suivant *Anderson*, en faisant digérer

une solution d'acide avec de la poudre de strychnine en excès. La solution, qui acquiert avec peine une réaction neutre, dépose, par l'évaporation, d'abord le sel neutre en tables rectangulaires, puis le sursel, beaucoup plus soluble que le sel neutre. Le dernier renferme une quantité d'eau non déterminée, mais supérieure à celle qu'exprime la formule.

Iodate strychnique. Il se dépose en longues aiguilles, semblables aux cristaux de cyanure mercurique.

Carbonate strychnique. On l'obtient, soit par voie de double décomposition, soit en faisant arriver un courant de gaz acide carbonique dans un mélange d'eau et de strychnine. Cette base est dissoute, et à l'air le sel neutre se précipite peu à peu, sous forme de petits cristaux grenus. Il est légèrement soluble dans l'eau.

Le *croconate strychnique* forme des cristaux jaunes.

Oxalate strychnique. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise quand il contient un excès d'acide. Il en est de même du *tartrate strychnique.* — L'*acétate strychnique* est très-soluble, et cristallise difficilement à l'état neutre, facilement quand il contient un excès d'acide.

Le *gallotannate strychnique* est un précipité peu soluble, mais qui ne se forme pas dans des dissolutions où il n'y a que $\frac{1}{1000}$ de strychnine.

Le *sulfhydrate strychnique*, $str\dot{A}m + \dot{H}$, s'obtient, d'après *L. Gmelin*, en faisant arriver du gaz sulfide hydrique dans un mélange d'eau et de strychnine. Les alcalis précipitent la strychnine, qui cristallise dans une liqueur étendue, à mesure que le gaz sulfide hydrique se dégage.

Transformations de la strychnine. 1. *Action du chlore.* Les atomes d'hydrogène de la strychnine peuvent être échangés contre des atomes de chlore; de là la formation d'une base qu'on pourra appeler *chlorostrychnine.* En faisant arriver du gaz chlore dans une solution aqueuse très-étendue de chlorure strychnique, on voit chaque bulle de gaz se couvrir d'une matière blanche qui, après que la bulle a crevé, tombe au fond, et s'y ramasse sous forme d'une poudre cristalline extrêmement fine : c'est le *chlorure strychnique.* Dès que le gaz ne présente plus ce phénomène, on arrête l'opération. Le sel est si insoluble, qu'on peut le laver sans perte dans l'eau bouillante. Il se dissout dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Par l'évaporation spontanée de la solution éthérée,

il cristallise en minces feuillets ou en tables. Par le refroidissement de la solution alcoolique, il cristallise en aiguilles. Il est un peu plus soluble dans les acides, et se décompose à + 150°, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Ce sel fut découvert et analysé par *Pelletier*. Sa composition paraît devoir être représentée par la formule $Am\,Cl + C^{44}\,H^{36}\,Cl^{6}\,O^{4}$.

On n'a pas essayé de faire combiner le chlorure strychnique avec un oxacide.

2. *Action des acides*. *a*. Par l'action de l'*acide sulfurique concentré*, la strychnine se colore d'abord en rouge brun, puis en violet.

b. *Acide sulfurique associé aux suroxydes*. En mêlant la strychnine avec du suroxyde plombique brun ou avec de l'oxyde manganique, et y ajoutant de l'acide sulfurique concentré, on voit la liqueur se colorer en bleu foncé. Cette réaction fut découverte par *E. Marchand*, mais la matière bleue n'a pas été examinée. Suivant *Mack*, cette réaction est si sensible, qu'en mêlant de la noix vomique en poudre fine (qui ne renferme que très-peu de strychnine) avec du suroxyde manganique, agitant le mélange avec un peu d'acide nitrique, et y ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on voit le mélange prendre une couleur bleu foncé, qui ne tarde pas à passer au jaune à travers les nuances du violet et du rouge rose. Aucun autre alcaloïde, pas même la brucine, n'offre cette réaction.

En faisant bouillir une solution de sulfate strychnique avec du suroxyde plombique brun, pendant qu'on ajoute de l'acide sulfurique étendu par petites portions successives, jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus précipitée par un alcali, on voit la strychnine se changer en un corps insoluble, qui se dépose mêlé avec du sulfate plombique; on l'enlève par l'éther; après l'évaporation de l'éther, ce corps reste sous forme d'une poudre jaune brunâtre, de saveur amère. Il est peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, mais assez soluble dans l'acide sulfurique étendu. Il possède, selon *E. Marchand*, les propriétés d'un acide; il se combine avec les alcalis pour former des sels neutres, d'où il est précipité par les acides sous forme de flocons jaunes. La solution du sel potassique ne précipite pas les sels cuivriques ou ferriques, mais elle donne des précipités avec les sels plombiques et argentiques.

c. En traitant la strychnine par un mélange d'*acide sulfurique étendu* et de *chlorate potassique*, on obtient, d'après les expériences de *Rousseau*, un corps encore plus électro-négatif. Ce chimiste mêla 3 parties de strychnine avec 1 partie de chlorate potassique en poudre et un peu d'eau, de manière à former une pâte, et il y versa quelques gouttes d'acide sulfurique concentré; puis il chauffa le mélange, qui, devenu rouge, fut dilué dans 8 à 10 parties d'eau, et bouilli pendant quelques minutes. Par le refroidissement, il se déposa, suivant le degré de réaction, ou de la strychnine ou du sulfate strychnique. La liqueur, filtrée et évaporée jusqu'à pellicule saline, donna, par le refroidissement, un produit cristallin, que *Rousseau* nomme *acide strychnique*. Ce produit est coloré par une matière étrangère. On lave les cristaux à l'alcool, pour les obtenir anhydres.

L'acide strychnique cristallise en aiguilles déliées, incolores, d'une saveur non amère. Il est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, non volatil, et laisse après sa combustion un résidu charbonneux. Il forme, avec plusieurs bases, des sels cristallisables.

Le *strychnate potassique* se précipite quand on traite par de la potasse l'alcool dans lequel on a lavé l'acide strychnique, et qui en dissout une petite quantité. En dissolution dans l'eau, il cristallise en prismes quadrilatères.

Le *strychnate cuivrique* cristallise en prismes verts rhomboïdaux.

Le *sel ferrique* forme une masse rouge, déliquescente.

d. Laissée pendant vingt-quatre heures en contact avec de l'*acide nitrique en excès*, la strychnine se colore en vert pistache. Une addition d'eau précipite une poudre jaune soufre, qui contient les éléments de l'acide nitrique. Cette poudre est un peu soluble dans l'eau, qu'elle colore en jaune. Chauffée, elle se décompose subitement, sans production de feu. En dissolvant, à l'aide de la chaleur, la strychnine dans un excès d'acide nitrique, on obtient une liqueur jaune, qui n'est plus précipitée par les alcalis. Par une action prolongée, il se produit de l'acide oxalique.

3. *Action de l'hydrate potassique.* La strychnine rougit, suivant *Gerhardt*, quand on la chauffe doucement avec de l'hydrate potassique. On dissout le produit rouge dans l'eau bouillante; et le liquide filtré (pour en séparer la strychnine non altérée) donne, avec les acides, des flocons jaunes rougeâtres d'un corps électro-

négatif, insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. Il se dissout dans l'alcool bouillant, et se dépose de nouveau en flocons par le refroidissement. Par l'action de l'air, la liqueur ainsi que les flocons deviennent rouges.

Chauffée plus fortement avec l'hydrate potassique, la strychnine se charbonne, pendant qu'il distille une base volatile huileuse, la leucoline, qui sera décrite plus bas.

La strychnine et ses sels appartiennent à la classe des poisons les plus violents et les plus dangereux : en général, les sels sont, en raison de leur solubilité, beaucoup plus vénéneux que la base elle-même. Ils tuent, soit qu'on les ingère dans l'estomac, soit qu'on les introduise dans le sang, par exemple, dans des plaies faites avec des flèches empoisonnées par la strychnine. Ordinairement la mort s'ensuit très-rapidement, souvent en moins de quelques minutes. Les effets du poison se manifestent par des contractions tétaniques dans les muscles du dos, par suite desquelles tout le corps est plié en arrière (opisthotonos), et la vie s'éteint. On arrive rarement assez tôt pour pouvoir suspendre ces effets. On recommande, comme les meilleurs antidotes, l'infusion de noix de galle, et le thé, parce que le tannin contenu dans ces substances forme avec la strychnine une combinaison insoluble. La strychnine a été employée avec succès comme remède interne contre des paralysies de toutes espèces, et contre des atrophies locales ; on l'administre à très-faible dose, par exemple, $\frac{1}{12}$ de grain.

Brucine (1).

Cet alcali végétal a été découvert par *Pelletier* et *Caventou* dans l'écorce de la fausse angusture, qui est l'écorce du *strychnos nux vomica*, et non, comme on le croyait, celle du *brucea antidysenterica*, d'après laquelle la brucine a été nommée. Cet alcali se

(1) Consultez : *Sur une nouvelle base salifiable organique, trouvée dans la fausse angusture (brucæa anti-dysenterica)*, par Pelletier et Caventou. (Annales de chimie et de physique, t. XII, p. 113.)

Préparation et propriétés de la brucine, par Duflos. (Journal de Schweigger, t. LXII, p. 76.)

Quelques modifications au procédé pour extraire la strychnine et la brucine de la noix vomique, ainsi qu'au mode d'éprouver promptement les quinquinas dans les cas d'expertises, par Henry fils. (Journal de pharmacie, t. XVI, p. 751.)

trouve à l'état de gallate dans l'écorce, à l'état de lactate (igasurate) dans les fruits des différentes espèces de strychnos.

D'après *Pelletier* et *Caventou*, on l'extrait de l'écorce du *strychnos nux vomica*, par le procédé qui sert à extraire la strychnine de la fève de Saint-Ignace. Mais pour débarrasser la brucine des matières colorantes qui en altèrent la pureté, il faut la saturer par l'acide oxalique, évaporer la dissolution jusqu'à siccité, et macérer le résidu à froid, c'est-à-dire à une température voisine de 0°, avec de l'alcool anhydre, qui dissout les matières colorantes; et laisse l'oxalate. On dissout ce sel dans l'eau, on le décompose par la magnésie, et on traite le précipité par l'alcool de 0,88.

Magendie prescrit de laver avec très-peu d'eau le précipité produit par la magnésie, parce que la brucine n'est pas insoluble, et de mêler l'alcool avec de l'éther, pour empêcher que l'oxalate ne se dissolve dans le premier.

Thenard recommande d'épuiser l'écorce par l'eau, de mêler la dissolution avec un peu d'acide oxalique, de l'évaporer à consistance d'extrait, et de traiter celui-ci à 0° par l'alcool anhydre, qui dissout tout, excepté l'oxalate brucique. Ce sel ayant été bouilli avec de l'eau et de la magnésie, on dissout la brucine précipitée dans l'alcool bouillant, d'où elle cristallise par le refroidissement. La brucine extraite de l'écorce est exempte de strychnine

En parlant de la préparation de ce dernier alcali, j'ai dit comment on peut extraire la brucine de la noix vomique. En outre toutes les dissolutions alcooliques de strychnine donnent de la brucine, après que la strychnine a cristallisé. Je dirai plus loin comment on peut séparer les nitrates de ces deux bases.

En mêlant avec un peu d'eau une dissolution alcoolique de bru-

Note sur l'emploi de la brucine pour apprécier de très-faibles quantités d'acide nitrique dans les dissolutions, par Berthemot. (Journal de pharmacie, t. XXVII, p. 560.)

Sur la brucine, par E. Fuss. (Journal d'Ermand et Marchand, t. XIX, p. 510.)

Réflexions faites au sujet de l'analyse élémentaire des matières organiques, par Henry fils. (Journal de pharmacie, t. XVIII, p. 285.)

De l'analyse élémentaire des substances organiques, par Dumas. (Journal de pharmacie, t. XX, p. 129.)

Sur un nouvel appareil destiné à l'analyse des matières organiques, par Liebig. (Annales de Poggendorff, t. XXI, p. 1.)

Nouvelle méthode pour doser le nitrogène, par Varrentrapp. (Annales de Liebig, t. XXXIX, p. 257).

(*Note du traducteur.*)

cine, et l'abandonnant à l'évaporation spontanée, la brucine cristallise en prismes à quatre pans obliques, transparents et incolores. Par une évaporation rapide, elle forme des paillettes nacrées ou des excroissances en choux-fleurs. Ces cristaux sont de l'hydrate brucique. Ils ont une saveur amère et forte, qui persiste longtemps. L'hydrate, chauffé un peu au-dessus de 100°, entre en fusion et abandonne beaucoup d'eau. La masse fondue se prend en une substance non cristalline, semblable à la cire. Réduite en poudre et mêlée avec de l'eau, elle reprend au bout de quelques jours son eau d'hydratation. La masse visqueuse, gluante, que la potasse caustique précipite de la dissolution de l'extrait de noix vomique, consiste également en brucine anhydre, qui se gonfle et se délite dans l'eau pure, laquelle se combine avec la brucine, et dissout en outre des matières colorantes qui s'étaient précipitées à l'état de combinaison avec la brucine. Elle exige pour sa dissolution 850 parties d'eau froide et 500 parties d'eau bouillante. La brucine impure, qui contient de la matière extractive, est plus soluble. Elle se dissout facilement dans l'alcool concentré, et même dans l'esprit-de-vin de 0,88. L'éther et les huiles grasses ne la dissolvent pas, mais elle est soluble en petite quantité dans les huiles volatiles. Un des caractères distinctifs de la brucine consiste en ce que la couleur rouge ou jaune qu'elle prend par l'action de l'acide nitrique, se change en bleu violet quand on y ajoute du chlorure stanneux, et qu'il se forme simultanément un précipité de même couleur. Cette propriété sert à distinguer la brucine de la morphine et de la strychnine : cependant le résultat n'est pas toujours parfaitement sûr, parce que la strychnine contient quelquefois de la brucine, ce qui se découvre très-bien par ce moyen. Une autre manière de distinguer la brucine de la morphine consiste, d'après *Pelletier* et *Caventou*, en ce que la brucine, soumise à l'action d'une pile électrique d'environ 80 couples, prend, au pôle positif, la même couleur brune que lui communique l'acide nitrique, tandis que la morphine ne présente pas ce phénomène.

Pelletier, *Dumas*, *Liebig*, *Regnault*, *Varrentrapp* et *Will*, ont successivement étudié la composition de la brucine; mais leurs analyses ne donnent pas de résultat parfaitement certain. *Liebig* trouva, dans le sel double de platine, 16,08 et 16,27 pour cent de platine, tandis que *Varrentrapp* et *Will* y trouvèrent 16,46 et 16,59 pour cent, donnant pour poids atomique 4864,72 à 4923,08;

et voici comment ils représentent les analyses de *Liebig* et de *Regnault :*

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	44	70,816
Hydrogène.	50	6,685
Nitrogène.	4	7,501
Oxygène.	7	14,998

Poids atomique : 4667,70. Mais ce chiffre est trop bas, comparativement aux résultats fournis par l'analyse du sel double platinique. En calculant les analyses d'après le poids atomique corrigé du carbone, on ne peut admettre que tout au plus 70 pour cent de carbone. D'après leur méthode analytique, *Varrentrapp* et *Will* ne trouvèrent dans la brucine que 6,60, 6,69 et 7,24 pour cent de nitrogène, c'est-à-dire au moins $\frac{1}{4}$ pour cent de moins qu'il ne faudrait d'après la formule établie.

Regnault calcula son analyse, sans avoir égard à aucune détermination atomique, d'après le sel platinique :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	46	70,090
Hydrogène.	52	6,582
Nitrogène.	4	7,102
Oxygène.	8	16,226

Poids atomique : 4930,12. Ce nombre s'accorde avec les résultats analytiques ainsi qu'avec la moyenne du poids atomique que *Varrentrapp* et *Will* ont obtenus par l'analyse du sel double platinique. *Liebig*, qui ne trouva dans le sel double platinique qu'une quantité de platine correspondant à un poids atomique de 5010 à 5100, établit, d'après l'analyse de *Regnault*, la formule $C^{47} H^{54} N^{4} O^{8}$, et le poids atomique 5017,72. La composition de la brucine exige donc de nouvelles recherches. En attendant, nous pouvons l'exprimer par le symbole *bru* Ak.

La brucine cristallisée est un hydrate contenant plusieurs atomes d'eau de cristallisation. D'après la formule de *Regnault*, il faut la représenter par *bru* $\dot{A}m\,\dot{H} + 6\,\dot{H}$. Elle perd, d'après les re-

cherches de ce chimiste, 8 atomes ou 15,425 pour cent d'eau. Suivant *Varrentrapp* et *Will*, la brucine cristallisée est *bru* $\dot{A}m + 5\dot{H}$; elle perd, à + 130°, 14,434 pour cent. D'après *Liebig*, la perte d'eau s'élève jusqu'à 15,55 pour cent.

Les *sels brucique*s ont une saveur amère, et cristallisent pour la plupart; ils sont décomposés, non-seulement par les alcalis et les terres alcalines, mais aussi par la morphine et la strychnine, qui précipitent la brucine. On les reconnaît à la réaction de l'acide nitrique.

Le *chlorure brucique*, *bru* Am Cl, cristallise en prismes quadrilatères tronqués obliquement, qui sont quelquefois aussi fins que des cheveux. Il ne s'altère pas à l'air.

Le *chlorure platinico-brucique*, *bru* Am Cl + Pt Cl^2, se précipite en jaune, quand on mêle ensemble les chlorures platinique et brucique.

L'*iodure brucique* s'obtient en saturant la brucine à chaud par de l'acide iodhydrique. Il cristallise, par refroidissement, en tables transparentes, rectangulaires, ou en prismes très-courts, rectangulaires. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, et encore plus dans l'alcool.

Le *sesquiiodure brucique*, *bru* Am I + *bru* Am I^2, s'obtient en triturant ensemble de l'iode et de la brucine en excès dans un peu d'eau, ou en mêlant de la teinture d'iode avec une solution alcoolique de brucine; il se précipite sous forme d'une poudre brune, très-légère. Peu soluble dans l'eau, il se dissout dans de l'alcool bouillant de 0,90; il s'y précipite, partie par le refroidissement, partie par l'évaporation. Il s'amollit par la chaleur, et durcit de nouveau par le refroidissement. Par les deux méthodes de préparation, il se produit en même temps de l'iodure brucique, qui cristallise dans l'alcool, après que le sesquiiodure s'est déposé.

En mêlant une solution d'iodure brucique avec une solution d'acide iodique, il se forme un précipité tout semblable au précédent, mais qui est, d'après *Regnault*, un *biiodure* = *bru* Am I^3. *Pelletier* dit avoir obtenu un *biiodure* en triturant de la brucine avec 2 atomes d'iode.

Le *rhodanure brucique* s'obtient en mêlant la solution d'un sel brucique avec une solution de rhodanure potassique, et abandonnant le mélange au repos. Au bout de 24 heures, le sel se dépose sous

forme d'un réseau de petits cristaux; c'est en quoi la brucine se distingue de la strychnine, qui cristallise déjà au bout de quelques minutes. Si, au lieu d'abandonner le mélange au repos, on l'agite fortement, la brucine se dépose déjà au bout de dix minutes, mais à l'état amorphe et pulvérulent.

Sulfates bruciques. 1. *Sel neutre*, *bru* $\dot{A}m\dddot{S}$. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en longues aiguilles quadrilatères. L'alcool en dissout une petite quantité. Il renferme, d'après *Regnault*, 4 atomes ou 7 pour cent d'eau. 2. *Sulfate acide*, *bru* $\dot{A}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Il cristallise facilement quand on ajoute un léger excès d'acide à la dissolution du sel neutre. L'éther n'enlève pas au sel la portion d'acide qui le constitue sel acide, mais il dissout et entraîne l'acide non combiné. Les *sulfates cuivrique* et *ferreux* sont partiellement décomposés par la brucine, d'où il résulte des sels doubles bruciques et cuivriques, ou ferriques.

Nitrates bruciques. 1. *Sel neutre.* Il ne cristallise pas, mais donne, après l'évaporation, une masse gommeuse. 2. *Sursel.* On l'obtient en ajoutant un peu d'acide à la dissolution du sel neutre. Il cristallise en prismes quadrilatères, terminés en sommets à deux faces. Chauffé, il devient rouge, puis noir, et détonne avec dégagement de lumière. Pour séparer la brucine de la strychnine, on transforme ces bases en nitrates acides. Le sel brucique cristallise le premier; il est peu soluble et ses cristaux sont durs, tandis que le sel strychnique forme des aiguilles molles et flexibles.

Phosphates bruciques. a. *Sel neutre.* On l'obtient facilement, d'après *Anderson*, en faisant digérer une solution d'acide phosphorique avec de la brucine pulvérisée en excès. Il cristallise en prismes courts.

Avec le *phosphate sodique*, il donne un *sel double*, représenté par *bru* $\dot{A}m^2\dddot{P} + \dot{N}a^2\dddot{P} + 2\dot{H}$. On l'obtient en dissolvant un sel brucique dans une solution aqueuse, non pas de phosphate sodique neutre, mais de surphosphate sodique; il se dépose, par évaporation, en très-gros cristaux, qui paraissent appartenir à un prisme à base carrée. Il renferme plusieurs atomes d'eau de cristallisation.

b. *Bisel.* On l'obtient très-facilement en employant la brucine en excès. Il cristallise en grandes tables rectangulaires, à quatre côtés; les cristaux s'effleurissent à l'air, et sont très-solubles.

L'*iodate brucique* s'obtient en saturant une solution d'acide iodique par la brucine. D'après *Pelletier*, la liqueur se partage pendant l'évaporation : elle dépose d'abord un soussel opaque, d'un éclat soyeux, puis un sursel cristallisé en prismes transparents, quadrilatères.

Oxalate brucique. Il cristallise en aiguilles allongées, surtout quand il contient un excès d'acide.

L'*acétate brucique* est très-soluble, mais incristallisable.

Le *tartrate brucique* est un sel soluble dans l'eau. En traitant la solution aqueuse par la potasse, on ne précipite pas la brucine, tandis qu'on précipite la strychnine. C'est là un bon moyen de séparation.

Picrotoxate brucique. On l'obtient en faisant bouillir l'acide picrotoxique avec de la brucine dans l'eau. Le sel se dépose, par le refroidissement, en aiguilles blanches, flexibles, d'un éclat soyeux.

Transformations de la brucine. 1. *Action de l'oxygène.* La brucine et les sels brucíques, quoique inaltérables à l'air, peuvent être oxydés au moyen d'un courant électrique que l'on fait arriver dans une solution de sel brucique; une partie de la brucine se dépose intacte au pôle négatif, tandis qu'une autre partie se combine avec l'oxygène qui se développe au pôle positif; de là la formation d'une matière rouge de sang au pôle positif.

2. *Action du chlore.* La solution d'un sel brucique ne se trouble pas quand on y fait passer du gaz chlore; le contraire a lieu pour la strychnine. La liqueur se colore peu à peu en jaune, en jaune orange, en rouge clair, enfin en rouge de sang. En y faisant arriver une plus grande quantité de chlore, ces couleurs disparaissent dans un ordre inverse, jusqu'au jaune, qui persiste; il se dépose quelques flocons jaunes amorphes, dont le volume augmente quand on sature l'acide libre par l'ammoniaque. On ne s'est pas assuré si ce dépôt a les propriétés d'une base. Il se pourrait cependant que le corps rouge de sang ainsi que le corps jaune fussent des bases, obtenues par voie de transformation.

3. *Action des acides.* a. L'*acide sulfurique concentré* colore la brucine d'abord en rouge rose, puis en vert ou en jaune verdâtre. On n'a pas examiné la nature de ces changements.

b. *Acide sulfurique associé au suroxyde plombique.* En faisant bouillir une solution de sulfate brucique avec du suroxyde plombique en poudre fine, pendant qu'on y ajoute goutte à goutte

de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'un échantillon du liquide n'est plus précipité par l'ammoniaque, on obtient une liqueur qui, filtrée et évaporée au bain-marie, laisse, d'après *E. Marchand*, un mélange de deux corps, dont l'un se dissout dans l'alcool bouillant de 0,90, tandis que l'autre ne se dissout dans l'alcool bouillant qu'après qu'on l'a étendu de la moitié d'eau.

Le *corps soluble dans l'alcool concentré bouillant* reste, après l'évaporation de l'alcool, à l'état amorphe et coloré en brun. Il a une saveur très-amère, se dissout dans l'eau en brun jaune, mais un peu moins dans l'éther. Il se dissout difficilement dans l'acide sulfurique, et facilement dans l'acide nitrique; la liqueur est d'un beau rouge, surtout dans ce dernier cas. L'acide chlorhydrique et l'hydrate potassique le dissolvent en jaune.

Le *corps insoluble dans l'alcool concentré bouillant* est amorphe, noir vu en masse, et d'un rouge foncé vu en couches minces. Il se dissout dans l'eau en rouge vineux: cette couleur est rehaussée par les acides; elle reçoit une teinte brune par les alcalis, et jaunit par l'acétate plombique. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique, l'acide nitrique et la lessive potassique le dissolvent en rouge jaune.

c. *Action de l'acide nitrique.* Cet acide en excès colore la brucine en rouge écarlate ou en rouge de sang foncé, teinte qui passe peu à peu au jaune et au jaune vert. L'ammoniaque précipite dans la liqueur une poudre rouge jaunâtre ou rouge brun, qui contient les éléments de l'acide nitrique. Mêlée avec du chlorure stanneux, la liqueur rouge de sang se colore en violet, en même temps qu'il se forme un précipité violet. En y faisant arriver de l'acide sulfureux, le violet passe au jaune, et la couleur rouge ou violette de la liqueur ne peut plus être rétablie par l'acide nitrique. La présence de beaucoup de strychnine n'empêche pas cette réaction. Tant que la strychnine n'était pas connue exempte de brucine, on attribuait cette réaction à la strychnine, ce qui n'est pas, comme nous l'avons vu.

Au rapport de *Gerhardt*, un mélange de brucine et d'acide nitrique de 1,40 densité s'échauffe (sans le secours de la chaleur extérieure) jusqu'à + 40° à 50°; en même temps il se dégage une vapeur, susceptible d'être condensée en un liquide qui fut reconnu pour du nitrite éthylique. Mais *Liebig*, répétant cette expérience,

ne trouva pas au liquide les propriétés du nitrate éthylique, encore moins sa solubilité.

De son côté, *Laurent* dit avoir confirmé l'expérience de *Gerhardt*. Il a analysé le liquide en question, et lui a trouvé exactement la composition du nitrate éthylique. Le corps rouge brun qui reste après l'action de l'acide nitrique, et que *Laurent* appelle *kakothéline*, n'a été encore qu'incomplétement décrit. On l'obtient, dit-on, cristallisé; et, d'après l'analyse de *Laurent*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	21	51,470
Hydrogène..	22	4,479
Nitrogène.	4	11,424
Oxygène.	10	32,627

Poids atomique : 3064,92. On peut le représenter par $C^{21} H^{22} O^{4} \dddot{N}^{2}$, ou par $C^{21} H^{22} N^{2} O^{5} \dddot{N}$. *Laurent* calcule la décomposition de la brucine de la manière suivante :

1 atome de brucine	$= 46C + 52H + 4N + 8O$
3 atomes d'acide nitrique	$6N + 15O$
1 atome d'eau	$2H \quad 1O$
Total	$= 46C + 54H + 10N + 24O$
2 atomes de kakothéline	$= 42C + 44H + 8N + 20O$
1 atome de nitrite éthylique	$= 4C + 10H + 2N + 4O$
Total	$= 46C + 54H + 10N + 24O$

S'il en était ainsi, la brucine, traitée par l'acide nitrique, se changerait, sans aucun produit secondaire, en kakothéline et en nitrate éthylique.

Suivant *Laurent*, la kakothéline se combine directement avec l'ammoniaque pour former un alcaloïde, contenant les éléments de l'acide nitrique. La solution du sulfate est d'un rouge rose magnifique; elle prend par la chaleur une teinte lilas. Le chlorure platinique y donne naissance à un sel double platinique rouge orange.

La brucine agit sur l'économie animale de la même manière

que la strychnine, mais avec moins d'intensité; en sorte qu'il faut, pour produire le même effet, beaucoup plus de brucine que de strychnine.

Quinine et Cinchonine.

En raison de la facilité avec laquelle ces deux bases cristallisent, la cinchonine a été remarquée par *Ducan*, *Gomès*, *Laubert* et *Pfaff*, et regardée par eux comme le principe actif de l'écorce de quinquina; mais les propriétés alcalines de la cinchonine ont été découvertes, en 1820, par *Pelletier* et *Caventou*, qui firent en même temps la découverte de la *quinine*. Ces deux bases salifiables existent dans presque toutes les espèces d'écorce de quinquina, où elles se trouvent à l'état de kinates. Le quinquina gris contient le plus de cinchonine, le quinquina jaune le plus de quinine.

Les méthodes par lesquelles on extrait ces bases salifiables de l'écorce de quinquina varient beaucoup. En général, l'eau seule n'épuise pas complétement cette écorce, parce qu'elle transforme les sels neutres qui se trouvent dans l'écorce en sels acides plus solubles, et en sels basiques difficilement solubles. C'est pour cela que l'écorce de quinquina, qu'on emploie dans les pharmacies pour faire des infusions ou des décoctions, retient la plus grande partie des bases salifiables. Pour épuiser l'écorce de quinquina, on emploie un des dissolvants suivants:

1° *Alcool. Pelletier* et *Caventou* recommandent de préparer un extrait alcoolique d'écorce de quinquina; de traiter cet extrait par l'acide chlorhydrique très-étendu et très-chaud, pour dissoudre tout ce qui est soluble dans cet acide; de saturer la liqueur acide par la magnésie, de la faire bouillir avec un excès de cette terre; de filtrer, de sécher le précipité, et de l'épuiser par l'alcool bouillant.

2° *Acides étendus*. Lorsqu'on veut se servir d'un acide comme dissolvant, le procédé de *Henri* est préférable à tout autre. Ce chimiste fait bouillir l'écorce grossièrement pulvérisée avec 8 fois son poids d'eau, contenant 5 pour cent du poids de l'écorce d'acide sulfurique. Il répète ce traitement avec une nouvelle quantité d'eau acidulée; il filtre la liqueur, exprime le résidu, et mêle la dissolution avec un poids de chaux vive égal à $\frac{1}{4}$ de l'écorce employée; il remue bien le mélange, filtre la liqueur aussitôt qu'elle

réagit à la manière des alcalis, lave la masse calcaire avec un peu d'eau, l'exprime et la sèche, après quoi il la fait bouillir trois fois avec de l'alcool à 0,836; puis il filtre l'alcool, le mêle avec un peu d'eau, et le distille; les bases restent alors sous forme d'une masse brune, visqueuse, et ne sont pas encore parfaitement pures.

Cependant *Calvert* a montré que l'hydrate calcique dissout un peu de quinine, ce qui peut occasionner une perte, et que l'emploi du carbonate sodique comme précipitant est beaucoup plus avantageux. La quantité de bases que dissout l'eau de chaux dépasse la différence du prix entre l'hydrate calcique et le carbonate sodique.

3° *Emploi des alcalis et des acides.* Ce procédé a pour but de retenir dans l'écorce les alcalis végétaux, tandis qu'on dissout avec l'eau alcaline les acides, les matières colorantes et extractives, la gomme, etc. A cet effet, *Badollier* fait bouillir, pendant une heure, 1 livre d'écorce avec 6 livres d'eau, à laquelle il ajoute peu à peu assez d'hydrate potassique pour que la liqueur ait une saveur alcaline quand l'ébullition est terminée. Il la laisse refroidir, la filtre, lave le résidu avec un peu d'eau, et l'exprime. Ensuite il le délaye dans l'eau tiède, à laquelle il ajoute peu à peu de petites portions d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'après une macération prolongée, le mélange rougisse sensiblement le papier de tournesol. Il filtre alors la liqueur, et, pour économiser la magnésie, il y ajoute du sulfate magnésique, et précipite par un excès de potasse. Le précipité étant lavé et séché, il le traite par l'alcool. La présence du sel magnésique n'est pas nécessaire pour opérer la précipitation; mais on ajoute ce sel parce qu'en exécutant la première méthode, on a cru remarquer que la magnésie retenait une portion de matière colorante, qui ne se dissout pas avec les bases quand on traite le précipité par l'alcool.

Stoltze recommande le procédé suivant: On fait bouillir 1 partie d'écorce réduite en poudre grossière, avec 6 fois son poids d'eau de chaux pure; et quand le tout forme une bouillie, on laisse refroidir le mélange, et on exprime les parties liquides. La masse exprimée est soumise encore deux fois au même traitement. L'écorce qu'on a ainsi décoctionnée est délayée dans l'eau, à laquelle on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique à 1,175, égale à $\frac{1}{16}$ de l'écorce; le mélange doit former une bouillie, qu'on laisse digérer pendant vingt-quatre heures à une température qui ne s'élève pas

au-dessus de 50°; car, à une température plus élevée, la liqueur se colore. On filtre la dissolution, on reprend le résidu par l'eau acidulée, on concentre la liqueur filtrée en l'évaporant à une douce chaleur, et on la précipite par la potasse caustique; le précipité consiste en un mélange des deux bases.

Obtenues par l'un ou l'autre de ces procédés, la quinine et la cinchonine ne sont pas parfaitement incolores; car l'écorce de quinquina renferme une matière colorante, qu'elles retiennent avec opiniâtreté. Pour les en délivrer, on les dissout dans un acide, et on les fait digérer avec du charbon animal.

Plus tard, l'expérience a démontré que le charbon précipite, non-seulement la matière colorante, mais une partie du sel dissous : par une quantité suffisante de charbon, on en peut précipiter presque la totalité, et rendre la liqueur insipide. On prétend avoir trouvé que le charbon enlève ainsi le $\frac{1}{10}$ de son poids de sel. Sans doute un excès d'acide s'oppose à cet effet, mais ne l'empêche pas complétement. Probablement, dans les fabriques où l'on prépare la quinine et la cinchonine en grand, on a perdu annuellement des quantités considérables de ces bases par l'action précipitante du charbon.

J'ai eu de l'avantage à dissoudre les bases dans l'acide acétique, et à traiter la solution par l'acétate plombique : l'acide tannique et la matière colorante sont par là précipités en combinaison avec l'oxyde plombique. On ajoute le sel plombique en faible excès, on traite la liqueur filtrée par du sulfide hydrique : le sulfure plombique, uni à un reste de matière colorante, se précipite. En filtrant le liquide incolore et le traitant par la soude, on précipite les bases qu'on sépare au moyen du filtre; le liquide qui passe contient l'acétate sodique, dont l'acide peut servir à une nouvelle expérience.

Pour les débarrasser de toutes ces matières colorantes, on a aussi employé avec succès la méthode suivante de *Geiger :* On épuise l'écorce de quinquina en la faisant digérer avec de l'eau contenant un centième d'acide chlorhydrique. La liqueur acide est évaporée, jusqu'à ce que son poids spécifique soit de 1,109, puis précipitée par le chlorure stanneux; elle ne paraît alors que jaune. On filtre la liqueur, et, pour précipiter l'étain, on y fait passer un courant de gaz sulfide hydrique, dont on évapore l'excès; après quoi l'on précipite les bases par la potasse caustique.

On a aussi employé de l'acétate plombique en place de chlorure stanneux, mais on a moins bien réussi.

Gassola a proposé un mode de préparation qui diffère de tous les autres, en ce qu'il permet de se passer d'alcool. On fait bouillir 2 livres d'écorce de quinquina avec 12 livres d'eau, dans laquelle on a dissous $\frac{3}{4}$ d'once de potasse caustique; l'alcali dissout les acides, le tannin, la matière extractive, et la résine. On décante la lessive, on exprime le résidu, et on le lave jusqu'à ce que l'eau qui passe ne soit plus colorée. Ensuite on le fait bouillir pendant quelque temps avec 15 livres d'eau contenant $\frac{1}{2}$ once d'acide sulfurique, et on répète ce traitement plusieurs fois; mais on ne prend dans chaque opération ultérieure qu'un gros d'acide sulfurique. Les liqueurs acides sont réunies, saturées par du marbre en poudre fine, filtrées, évaporées, et séparées, par décantation, du sulfate calcique qui se dépose; après quoi les bases sont précipitées par le carbonate potassique.

Une livre d'écorce de quinquina donne rarement plus de 2 gros de bases. Le quinquina gris n'a donné à *Pelletier* et à *Caventou* que 18 $\frac{1}{2}$ grains, mais l'écorce rouge leur a fourni 74 grains de cinchonine et 107 grains de quinine par livre.

Quinine (1).

On connaît plusieurs méthodes pour séparer la quinine de la cinchonine : 1° On fait digérer le mélange avec de l'éther, qui dissout la quinine et laisse la cinchonine; par l'évaporation, la

(1) Consultez : *Recherches chimiques sur les quinquinas*, par Pelletier et Caventou. (Annales de chimie et de physique, t. XV, p. 289.)

Nouveaux alcaloïdes des quinquinas découverts par Serturner. (Journal de pharma- t. XVI, p. 44.)

Sur la préparation de la quinine, par Geiger. (Répert. f. pharmacie, t. XI, p. 77.)

Recherches pharmaceutiques sur les écorces de quinquinas, par Ad. Duflos. (Annales de Berlin, t. XXVII, p. 100.)

Sur la purification des alcaloïdes de quinquina, par Hermann. (Annales de Berlin, t. XXVII, p. 116.)

Procédé pour extraire la quinine des quinquinas, par Badolier. (Annales de physique et de chimie, t. XVII, p. 273.)

Sur la préparation de la quinine, par Voreton. (Annales de chimie et de physique, t. XVII, p. 439.

quinine reste. 2° On sature le mélange des deux bases par l'acide sulfurique, que l'on met en léger excès. Il se forme des sulfates neutres dissous dans un excès d'acide; mais comme le sulfate de quinine est peu soluble, il suffit d'évaporer la liqueur jusqu'au point convenable, pour qu'il cristallise seul. Cette méthode est la moins coûteuse et la plus employée.

Note sur la cristallisation de la quinine et sur sa présence dans les décoctions et les extraits aqueux de quinine, par Pelletier. (Journal de pharmacie, t. IX, p. 479.)

Note au sujet de la thèse de M. Buisson, et de l'extraction des alcaloïdes des quinquinas, par Henry fils et Plisson. (Journal de pharmacie, t. XVII, p. 200.)

Mémoire sur l'extraction de la quinine et de la cinchonine, par Fr. Calvert. (Journal de pharmacie, nouv. sér., t. II, p. 388.)

Mémoire pour faire suite à l'histoire de la quinine, de la cinchonine, etc., par Henry fils et Plisson. (Annales de physique et de chimie, t. XXXV, p. 165.)

Notice sur les alcaloïdes des quinquinas, par Duflos. (Journal de Schweigger, t. LXII, p. 304.)

Notice sur le sulfate de quinine, par Robiquet. (Annales de physique et de chimie, t. XVII, p. 316.)

Note sur le sulfate de quinine, par Baup. (Journal de pharmacie, t. VII, p. 402.)

Observation sur la préparation du sulfate de quinine, par Henry fils. (Journal de pharmacie, t. VII, p. 296.)

Sur les moyens de s'assurer de la pureté du sulfate de quinine, par R. Philips. (Ibid.)

Mémoire sur un nouveau procédé pour obtenir le sulfate de quinine, par Cassola. (Journal de pharmacie, t. XV, p. 167.)

Note sur l'iodure de quinine, par Regnier. (Journal de chimie médicale, t. XIII, p. 119.)

Sur la préparation du chlorure de quinine, par Winckler. (Repert. f. pharm., t. XXXII, p. 215.)

Sur le carbonate de quinine et de cinchonine, par Langlois. (Annales de Liebig, t. XXXII, p. 122.)

Sur la préparation du phosphate de quinine, par Winckler. (Repert. f. pharmacie, t. XXXIV, p. 260.)

Sur deux combinaisons particulières des bichlorures de mercure et d'argent avec le chlorure de quinine, par Winckler. (Ibid., t. XXXV, p. 57.)

De l'action du chlore sur la quinine, par J. André. (Annales de physique et de chimie, t. LXXI, p. 195.)

Propriétés du lactate de quinine, par Louis-Lucien Bonaparte. (Journal de chimie médicale, t. VIII; oct. 1842.)

Sur quelques produits de décomposition de la quinine par l'action du chlore et de l'ammoniaque, par Rud. Brandes et Ch. Leber. (Nouvelles Archives de Berl., t. XV, p. 259.)

Recherches sur les alcalis organiques, par Gerhardt. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. VII, p. 251.)

Sur la quinoïdine, par C. Bromeis.

(*Note du traducteur.*)

Pour obtenir l'alcali végétal, on dissout dans l'eau bouillante le sulfate cristallisé, et on le précipite par un alcali. La quinine se dépose alors en flocons blancs et caséiformes, qui sont rarement d'un blanc parfait après la dessiccation. Il est très-difficile de l'obtenir à l'état cristallisé : aussi crut-on pendant longtemps qu'elle était incristallisable. Mais *Pelletier* a fait voir qu'en la dissolvant dans l'alcool à 0,815, et abandonnant la dissolution saturée à elle-même, dans un endroit sec et pendant l'hiver, elle se dépose en petits cristaux, dont la forme diffère de celle des cristaux de cinchonine. La quinine précipitée, caséiforme, et la quinine cristallisée, sont l'une et l'autre à l'état d'hydrate. Chauffé doucement, l'hydrate abandonne son eau, et la masse se fond en un liquide transparent, qui est translucide après s'être solidifié, résiniforme, et susceptible, comme une résine, de se charger d'électricité négative par le frottement. Fondu dans le vide, l'hydrate quinique devient cristallin en se solidifiant, et offre à sa surface plusieurs étoiles cristallines, et une cassure également cristalline. Sous l'eau, la masse fondue se gonfle au bout de quelque temps, se délite, et passe à l'état d'hydrate. La quinine a une saveur extrêmement amère, qui ressemble parfaitement à l'amertume particulière de l'écorce de quinquina, laquelle paraît devoir cette saveur à la quinine. Elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide, et se dissout assez bien dans l'eau; c'est pourquoi on ne doit pas la laver longtemps : quand on opère en grand, on fait bien d'évaporer l'eau de lavage préalablement acidulée, et de précipiter la quinine de la liqueur concentrée; 200 parties d'eau bouillante en dissolvent une de quinine. L'alcool la dissout en grande quantité, et, après avoir évaporé la dissolution à l'aide de la chaleur, la quinine se dépose sous forme d'une masse molle, visqueuse. La quinine qu'on obtient en évaporant la dissolution alcoolique, d'où la cinchonine s'est déposée, est souvent très-impure; et, pour la purifier, il convient de la traiter par le chlorure stanneux ou l'acétate plombique, ainsi que je l'ai déjà dit. La quinine se dissout aussi dans l'éther, et, à l'aide de la chaleur, les huiles volatiles et grasses en dissolvent une petite quantité.

Suivant *Calvert*, l'eau de chaux dissout à froid autant de quinine que l'eau bouillante; une solution de chlorure calcique en prendra encore davantage. L'ammoniaque caustique et le carbo-

nate ammoniacal en dissolvent plus que l'eau pure, tandis que les solutions des alcalis fixes n'en prennent rien.

La quinine existe dans deux états isomériques : dans l'un, elle cristallise et forme des sels cristallisables; dans l'autre, elle est amorphe, et ne donne que des sels également amorphes. Dans le premier état, que je vais d'abord décrire, on pourra l'appeler [a]*quinine*, et dans le dernier [b]*quinine*, qu'on a aussi nommée *quinoïdine*.

Liebig a le premier exactement déterminé la composition de la quinine. Plus tard, *Regnault* est arrivé aux mêmes résultats en centièmes ; mais le poids atomique qu'il en donne est le double de celui établi par *Liebig*. L'analyse du sel double platinique confirma l'exactitude des données de *Liebig*. La quinine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	20	74,111		
Hydrogène.....	24	7,387		
Nitrogène.....	2	8,636	Ammoniaq.	10,482
Oxygène.....	2	9,866	Copule....	89,518

Poids atomique : 2027,22 ; formule : $\ddot{N}\,\ddot{H}^3 + C^{20}\,H^{18}\,O^2 + qu\,Ak$.

La quinine cristallisée est $= qu\,\dot{A}m + 2\,\ddot{H}$; son poids atomique, 2364,66. A + 130°, elle perd 3 atomes ou 14,27 pour cent d'eau, pendant qu'il reste *qu* Ak.

Sels quiniques. La quinine a la tendance, peu commune pour les alcalis végétaux, de former avec les acides des soussels, composés de 1 atome d'acide et de 2 atomes de quinine. La même chose a lieu pour les sels haloïdes. Les soussels sont en général très-peu solubles dans l'eau, tandis que les sels neutres y sont assez solubles. Les sels neutres ont une réaction acide, mais sans avoir de saveur acide. Plusieurs d'entre eux sont décomposés par l'eau en soussels peu solubles qui se précipitent, et en sels neutres en dissolution dans l'acide libre. Jusqu'à présent, on n'avait pas toujours indiqué si tel ou tel sel quinique était acide ou basique. Il résulte des analyses exactes de *Regnault* que, dans les soussels, l'un des atomes de quinine est anhydre.

Au reste, les sels quiniques se distinguent par leur forte saveur

de quinquina, et les sels cristallisés par leur éclat nacré. La plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau, et quelques-uns se dissolvent aussi dans l'alcool et dans l'éther. Les sels solubles sont précipités par les acides oxalique, tartrique et gallique, et par les sels que forment ces acides. L'infusion de noix de galle les précipite aussi.

Chlorures quiniques. a. Soussel, *qu* Am Cl + *qu* Ak. On l'obtient en saturant l'acide chlorhydrique dilué, tiède, par la quinine, et laissant refroidir lentement la solution. Il est peu soluble, mais se dissout mieux que le sulfate neutre; il cristallise en aiguilles nacrées. Il entre en fusion bien au-dessous de 100°. D'après *Winkler*, ce sel a beaucoup de tendance à devenir résiniforme, quand on le prépare en neutralisant par la quinine l'acide chlorhydrique étendu. Ce chimiste assure qu'on l'obtient, au contraire, sous forme de très-beaux cristaux, quand on mêle exactement 480 parties de sulfate quinique effleuri, avec 139 parties de chlorure barytique cristallisé, et qu'après avoir ajouté de l'eau à ce mélange, on le fait digérer, pendant quelque temps, à la température de + 40°, pour que la décomposition soit complète. La dissolution et l'eau de lavage du sulfate barytique étant évaporées jusqu'à pellicule à une température de tout au plus + 40°, le sel cristallise par le refroidissement de la liqueur. Il contient 3 atomes d'eau de cristallisation. *b.* Le *sel neutre*, *qu* Am Cl, cristallise dans une solution renfermant de l'acide chlorhydrique en excès; mais il n'a pas été décrit autrement. Redissous dans beaucoup d'eau, il se décompose en un soussel qui se précipite, et en un sel neutre qui reste dissous dans la liqueur acide.

Le *chlorure mercurico-quinique* se précipite à l'état de flocons blancs, fusibles, en mêlant ensemble les chlorures mercurique et quinique.

Le *chlorure platinico-quinique*, *qu* Am Cl + Pt Cl^2, se précipite quand on mêle la solution de chlorure platinique avec la solution du sel quinique, préalablement acidulée par l'acide chlorhydrique. Il contient, selon *Gerhardt*, 2 atomes d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 100°. Le sel anhydre renferme 26,83 pour cent de platine. Il exige, pour se dissoudre, 1500 parties d'eau froide et 120 parties d'eau bouillante. L'alcool à 85 centièmes, avec lequel on le fait bouillir, en dissout à peine $\frac{1}{2000}$.

Liebig trouva qu'avec le soussel quinique on obtient le sel double jaune, mêlé de particules microscopiques blanches de quinine, qu'on peut enlever par l'acide chlorhydrique.

L'*iodure quinique* s'obtient en saturant l'acide iodhydrique par la quinine, et évaporant la solution à une douce chaleur. C'est probablement un soussel. Il est très-peu soluble dans l'eau froide; il se dissout mieux dans l'eau chaude, où il cristallise, par refroidissement, en groupes d'aiguilles minces. Il est très-soluble dans l'alcool.

Le *biiodure ammonique*, *qu* Am I^2, s'obtient, selon *Pelletier*, en triturant ensemble parties égales d'iode et de quinine, et dissolvant le mélange dans de l'alcool de 0,90 : il cristallise, par refroidissement, en lamelles jaunes de safran. L'eau mère donne, par l'évaporation, de l'iodure quinique sous forme de chou-fleur. Selon *Caillot*, l'iodure quinique donne, avec le cyanure et le chlorure mercuriques, des précipités caséeux qui paraissent contenir les deux sels.

Cyanure ferroso-quinique. Voici ce que *Bertazzi* nous apprend à cet égard : Lorsque, après avoir mêlé intimement 1 partie de sulfate quinique en poudre avec 1 $\frac{1}{2}$ partie de cyanure ferroso-potassique, on arrose le mélange avec 6 à 7 parties d'eau, et qu'on élève la température jusqu'à l'ébullition en remuant le tout sans interruption, il se dépose, au fond et contre les parois du vase, un corps oléagineux, vert jaune, qui est le cyanure ferroso-quinique. Après le refroidissement, on en sépare la liqueur par la décantation, et on le lave avec une petite quantité d'eau froide; en le dissolvant à chaud dans l'alcool concentré, et en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée, on l'obtient sous la forme d'aiguilles d'un vert jaune. 4 parties de sulfate fournissent 3 parties de cyanure. Ce sel a une saveur analogue à celle du quinquina, avec un arrière-goût d'acide prussique. L'eau chaude le transforme en un sel soluble et en un sel insoluble. Il est très-soluble dans l'alcool froid; l'eau le précipite de cette solution. Il paraît que l'alcool bouillant le décompose aussi, et qu'on obtient, par ce moyen, un sel soluble, blanc et amer, qui paraît être du prussiate quinique, et un sel peu soluble et vert, qui contient le cyanure ferreux avec beaucoup moins de sel quinique.

D'après *Calvert*, les sels quiniques sont précipités en vert foncé par le cyanure ferrico-potassique; mais le précipité se dissout dans

un excès de précipitant. Une addition d'ammoniaque n'en sépare rien.

Le *rhodanure quinique* se dépose en petits cristaux jaunes verdâtres entrelacés, quand on expose un mélange de sel quinique et de rhodanure potassique à vingt-quatre heures de repos. Par une forte agitation, il se réduit promptement en une poudre amorphe, jaune verdâtre.

Sulfates quiniques. 1° *Soussel, qu* $\dot{A}\dddot{S}$ + *qu* Ak. Après une évaporation convenable, il cristallise en paillettes ou en aiguilles étroites, longues, légèrement flexibles, douées d'un éclat nacré. Il est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, très-soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Chauffé, il fond facilement, et ressemble alors à de la cire fondue; à une température plus élevée, il prend une belle couleur rouge, et brûle à la fin, sans laisser de résidu. Les cristaux contiennent, selon *Regnault*, 7 atomes ou 14 pour cent d'eau, dont une partie s'en va à l'air sec et cristallise par l'efflorescence.

2° *Sel neutre, qu* $\dot{A}m\dddot{S}$. Il se dépose dans une solution contenant un excès d'acide. Il cristallise en prismes carrés, à deux faces terminées en pointe, incolores et transparents; il rougit le papier de tournesol, mais sa saveur n'est point acide. A la température de + 12°, il exige, pour sa dissolution, 11 parties d'eau; il se dissout facilement dans l'alcool étendu, difficilement dans l'alcool anhydre. Il s'effleurit à l'air, en perdant 7 atomes ou 23 pour cent d'eau. Le sulfate de quinine, bien desséché, jouit de la propriété de devenir lumineux dans l'obscurité, c'est-à-dire de produire une phosphorescence comme le spath fluor, quand on le chauffe jusqu'à + 100° ou un peu au delà.

Les combinaisons de la quinine avec l'acide sulfurique sont le plus souvent employées comme remèdes contre les fièvres intermittentes, et pour cela préparées en grand. Comme ce remède est coûteux, on a souvent intérêt à le falsifier. Il importe alors de savoir découvrir la fraude. Voici les matières employées par la fraude :

1. *Sulfate cinchonique*, qui est moins actif et aussi moins cher. Il est facile à déceler : en traitant le produit (environ $\frac{1}{2}$ grain) par une quantité convenable d'eau de chaux, on dissout la quinine, tandis que la cinchonine reste insoluble. Un autre procédé consiste

à traiter la solution par le carbonate sodique; en traitant le précipité par l'éther, on dissout la quinine, tandis que la cinchonine reste non dissoute.

2. *Gypse, acide borique, magnésie, craie,* etc. On brûle le sel sur une lame de platine jusqu'à incinération complète: tout le sel pur brûle, tandis que les matières étrangères restent.

3. *Acide margarique* et *acide stéarique.* On dissout le sel dans l'eau bouillante; les deux acides se séparent sous forme de gouttelettes, qui se solidifient par le refroidissement.

4. *Mannite, amidon, sucre.* L'amidon communique au sel la propriété de bleuir au contact de la teinture d'iode. Les autres matières se découvrent en dissolvant quelques grains du produit dans de l'acide sulfurique concentré, et chauffant environ 3 à 4 gouttes de la solution dans une petite cuiller de platine, à + 100°; le sel pur reste incolore, tandis que les matières organiques étrangères se colorent d'abord en brun; puis elles se carbonisent, lors même qu'il n'y en aurait que 1 ou 2 pour cent en mélange.

5. *Salicine.* La salicine, corps cristallin retiré de l'écorce de saule, est le plus souvent sophistiquée avec la quinine. On dissout 1 décigramme du produit dans 6 décigrammes d'acide sulfurique concentré. S'il y a 10 pour cent de salicine, on obtient une belle solution rouge; s'il y en a moins, elle est rouge brunâtre. On l'étend alors de 12 décigrammes d'eau; la salicine se dépose, et, après l'avoir lavée avec un peu d'eau, on la reconnaît à sa saveur amère, et à la belle couleur rouge qu'elle donne au contact de l'acide sulfurique concentré.

Sulfate ferrico-quinique. Suivant *Will*, il se dépose, au bout de plusieurs mois, dans une solution mélangée de parties égales de sulfates ferrique et quinique. Il cristallise en octaèdres incolores, d'une saveur fortement amère. — On n'obtient pas de sel analogue avec l'alumine.

Hyposulfate quinique. On le prépare en précipitant une dissolution saturée bouillante de sulfate quinique neutre par de l'hyposulfate barytique mis en léger excès, filtrant la dissolution toute chaude, et la laissant refroidir; le sel cristallise, et peut être lavé à l'eau froide, dans laquelle il est peu soluble.

Nitrate quinique. Quand on évapore sa dissolution jusqu'à un certain point, il forme des gouttes oléagineuses, qui ressemblent à de la cire après qu'elles se sont figées. En conservant pendant

qualques jours sous l'eau ces perles demi-globulaires, elles changent peu à peu d'aspect, et se transforment en groupes de cristaux brillants, réguliers; et souvent même une goutte donne un cristal unique. Ce phénomène dépend de ce que le sel qui se dépose à chaud est fondu, qu'il ne contient point d'eau de cristallisation, et qu'il reprend celle-ci peu à peu en cristallisant. Il affecte, dans ce cas, la forme de prismes rectangulaires, inclinés sur leurs bases, qui ne présentent point de clivages naturels.

Phosphates quiniques. a. *Sel neutre, qu* $\dot{A}m^3\dddot{P} + \dot{H}$. Il cristallise facilement en aiguilles incolores, transparentes, légèrement nacrées, et se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool.

b. *Soussel, qu* $\dot{A}m^3\dddot{P}$. On l'obtient facilement, d'après *Anderson*, en saturant l'acide par un excès de quinine. La liqueur le dépose, à une douce évaporation, sous forme d'aiguilles soyeuses, partant d'un centre commun. Par une évaporation plus forte, elle se prend en une bouillie d'aiguilles soyeuses. Il renferme 5 atomes ou 7,57 pour cent d'eau. La composition de ce sel est intéressante en ce qu'elle démontre que le poids atomique de la quinine ne peut pas être double, comme l'avait établi *Regnault*.

Chlorate quinique. On l'obtient en saturant l'acide par la quinine. Il est soluble, et cristallise en prismes très-déliés. Il se dissout aussi dans l'alcool. A une douce chaleur, le sel fond, et devient transparent en se solidifiant. Il détonne à une chaleur plus forte.

Iodates quiniques. a. *Soussel.* Il cristallise en aiguilles d'un éclat soyeux, semblables au sulfate. Il est assez soluble dans l'eau, et contient, selon *Regnault*, 5 atomes d'eau de cristallisation. b. *Sel neutre.* Il se précipite quand on mêle la solution du sel précédent avec l'acide iodique. L'acide iodique donne le même précipité avec d'autres sels quiniques. Il détonne par la chaleur.

Arséniate quinique. Il ressemble en tous points au phosphate.

Carbonate quinique. L'existence de ce sel est incertaine. En traitant un sel quinique par une quantité insuffisante de carbonate sodique, on obtient un précipité qui se dissout sans effervescence dans les acides. Mais si l'on emploie le carbonate sodique en excès, le précipité se dissout avec dégagement d'acide carbonique. C'est une combinaison de la quinine avec le carbonate sodique : l'alcool dissout la quinine, et laisse du bi-carbonate sodique non

dissous. Le précipité effervescent est peut-être composé de carbonate sodique et de carbonate quinique.

Croconate quinique. C'est un sel jaune, cristallisable.

Oxalates quiniques. a. *Soussel.* On l'obtient en précipitant un sel quinique soluble par un oxalate neutre; il est peu soluble dans l'eau froide, et se précipite sous forme d'une poudre blanche. L'eau bouillante le dissout mieux; par le refroidissement de la liqueur, il cristallise en aiguilles à éclat soyeux; une dissolution saturée bouillante se prend en masse par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool, surtout à l'aide de la chaleur, et cristallise quand on laisse refroidir la dissolution. b. *Sel neutre.* Avec excès d'acide, ce sel se dissout facilement dans l'eau, et cristallise en aiguilles.

Formiate quinique. Il cristallise, d'après *Bonaparte*, en cristaux semblables au sulfate.

Tartrate quinique. Il ressemble à l'oxalate, mais se dissout mieux dans l'eau. S'il est exempt de cinchonine, le bicarbonate potassique ne le précipite pas.

Acétate quinique. Il cristallise en aiguilles fines, à éclat soyeux, réunies quelquefois en mamelons, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante.

Citrate quinique. Le soussel est peu soluble, et cristallise en aiguilles déliées. Le sel neutre est encore inconnu.

Lactate quinique. Il est assez soluble, et cristallise en aiguilles aplaties, d'un éclat soyeux. Suivant *Bonaparte*, il est plus actif comme médicament que le sulfate.

Gallate quinique. Ce sel se précipite sous forme d'une poudre blanche, quand on mêle un sel quinique soluble avec un gallate. Il est assez soluble dans l'eau chaude, et se précipite à mesure que la dissolution se refroidit. Il se dissout facilement dans l'esprit-de-vin et dans un excès d'acide.

Jusqu'ici le *kinotannate quinique* n'a pas été examiné, quoique cet examen eût conduit certainement à des résultats intéressants. Toutefois l'on sait qu'il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le quercitannate quinique, et que lorsque, dans le dépôt rouge qu'on appelle rouge cinchonique, l'acide tannique s'altère à l'air, une portion de la quinine s'unit au corps qui vient de se produire, et se précipite avec lui sous la forme d'une poudre brune, insoluble dans l'eau, mais soluble, à l'aide de la chaleur, dans l'alcool

et dans les acides dilués. La solution dans un acide dépose la combinaison en refroidissant. La base peut être retirée de la solution dans l'alcool, en faisant digérer cette solution avec l'hydrate calcique ou magnésique, corps qui précipitent le rouge cinchonique, et laissent la quinine en dissolution. Lorsqu'on ajoute un alcali à la solution au moyen d'un acide, il se précipite d'abord une combinaison de quinine et de rouge cinchonique; après quoi, si l'on ajoute une plus grande quantité d'alcali, il ne se sépare que de la quinine.

Kinate quinique. Il se dépose, par l'évaporation spontanée, en croûtes blanches qui sont pour la plupart mamelonnées, se composent quelquefois de petites aiguilles, perdent leur transparence à l'air, et prennent parfois sur les bords un aspect de corne. Ce sel est très-soluble dans l'eau, verdit le sirop de violette, et cristallise plus facilement en aiguilles, quand sa dissolution contient un très-léger excès d'acide. A + 11°, il est soluble dans 3 $\frac{1}{2}$ parties d'eau et dans 8,88 parties d'alcool. D'après *Baup*, il contient 4 atomes d'eau de cristallisation.

Valérianate quinique. Il a été décrit par *Bonaparte* et par *Wittstein.* Voici les renseignements fournis par le premier : Le meilleur moyen de préparer le valérianate quinique consiste à traiter une solution alcoolique concentrée de quinine par un faible excès d'acide valérianique, à étendre la liqueur de deux fois son volume d'eau, à l'agiter fortement, et à l'évaporer à une température qui ne dépasse pas + 50°; tout le sel se dépose en beaux cristaux octaédriques. Dans quelques cas assez rares, on l'obtient cristallisé en hexaèdres ou en aiguilles d'un éclat soyeux. Il contient 1 atome ou 3 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau, qui s'en va à + 90°, température à laquelle le sel fond; la masse fondue est incolore, et offre un aspect vitreux après le refroidissement. A une température plus élevée, l'acide est expulsé, et la masse devient opaque par le mélange d'un peu de quinine libre. Les gouttelettes huileuses, qui se déposent pendant l'ébullition d'une solution de valérianate quinique, ne sont autre chose que le valérianate anhydre, ayant perdu sa solubilité. Ce dernier, ainsi que le sel vitreux, peuvent être obtenus cristallisés, en les dissolvant dans l'alcool, mêlant la liqueur avec de l'eau et l'évaporant.

Voici les données de *Wittstein* sur ce même sel. On dissout 1 partie d'acide valérianique oléagineux dans 60 parties d'eau; on

y ajoute 3 parties de quinine fraîchement précipitée; on fait bouillir le mélange, on filtre la liqueur chaude, et on l'abandonne à un endroit frais. Au bout de quelques jours, le sel s'est déposé; en évaporant l'eau mère à une température qui ne dépasse pas + 50°, on peut tout réduire à siccité. On obtient ainsi 5 parties de sel.

Il cristallise en tables rhomboïdales, d'un éclat nacré, ou en aiguilles transparentes, groupées en étoiles; il a une faible odeur d'acide valérianique, et une saveur très-amère. Il ne s'altère pas à l'air, perd de l'eau par la chaleur, devient visqueux, et fond en un liquide incolore. Il se dissout dans 110 parties d'eau froide et dans 40 parties d'eau bouillante. En évaporant au-dessus de + 50° la solution saturée bouillante, il se sépare peu à peu sous forme de gouttes huileuses, qui se changent, par le refroidissement, en une matière résineuse qui exige plus de 1000 parties d'eau pour se dissoudre. Le sel cristallisé se dissout dans 6 parties d'alcool froid de 0,80, et dans parties égales d'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'éther. Le sel résinoïde se dissout, comme le sel cristallisé, dans l'alcool et dans l'éther. Le sel cristallisé se compose, d'après *Wittstein*, de *qu* $\dot{A}m^2 \overline{V}l + 22 \dot{H}$, et le sel huileux, de *qu* $Am^2 \overline{V}l$.

Achilléate quinique. Il s'obtient en saturant l'acide achilléique par la quinine. On y ajoute à la fin un peu d'alcool, et on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition pour dissoudre le sel. Par le refroidissement, le sel cristallise en aiguilles entrelacées. Il est aussi soluble dans l'eau que dans l'alcool.

Aspartate quinique. Il est très-soluble, et se réduit, par la dessiccation, en une masse dendritique, d'un blanc argenté.

Nitropicrate quinique. Préparé par voie de double décomposition, il se précipite à l'état d'une poudre jaune, presque insoluble dans l'eau. Sa saveur est moins amère que celle de ses éléments. Il est soluble dans l'alcool, et sa solution est précipitée par l'eau; soumise à l'évaporation spontanée, elle ne dépose pas de cristaux. Bouilli dans l'eau, il fond, et surnage sous forme de gouttes huileuses brun jaunâtre.

Transformations de la quinine. 1. *Action du chlore.* On n'a pas encore examiné si la quinine ne pourrait pas échanger son hydrogène contre du chlore, sans perdre ses propriétés de base. Par une action prolongée du chlore, la quinine éprouve des transformations

qui ont été étudiées par *Brandes* et *Leber*. Ces chimistes ont obtenu une nouvelle base appelée thalléioquine, et deux acides huminoïdes, la rusioquine et la mélanoquine.

Le nom de *thalléioquine* dérive de θάλλειν, verdir, parce que cette base est colorée en vert. *Brandes* et *Leber* l'obtinrent en dissolvant 200 grains de sulfate quinique dans 80 onces d'eau de chlore récente, agitant bien la liqueur, et la traitant par 10 onces d'ammoniaque caustique; la base se précipite, surnagée d'une eau mère d'un beau vert. La thalléioquine, lavée et desséchée, a l'aspect d'une poudre verte, grenue, qui se dissout peu dans l'eau froide, et davantage dans l'eau bouillante. Elle se dissout dans l'alcool en vert, et est insoluble dans l'éther. Avec les acides, elle forme des sels rouges bruns non cristallisables, et précipitables en vert par les alcalis. Ces sels ont une saveur amère qui rappelle un peu celle des sels quiniques. Soumise à la distillation sèche, elle se décompose en dégageant un produit ammoniacal. *Brandes* et *Leber* ont analysé la thalléioquine, et établi la formule empirique : C^{18} H^{20} N^{2} O^{5}, qui ne s'accorde pas avec les résultats trouvés.

La *rusioquinine*, qu'il faudrait appeler *acide rusioquinique*, doit son nom à ῥούσιος, rouge brun. Elle est contenue dans l'eau mère où s'est déposée la thalléioquine. Pour l'obtenir, on évapore cette eau mère jusqu'à siccité, et on épuise le résidu par l'eau bouillante, qui se colore en brun. On évapore la solution à siccité, et on épuise le résidu par de l'alcool anhydre bouillant, qui laisse du sel ammoniac insoluble; après l'évaporation de l'alcool, il reste une matière d'un beau brun foncé, d'une saveur âcre, soluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool concentré. Ce corps contient du nitrogène. C'est sans doute un rusioquinate ammonique, peut-être à l'état de sursel. Il se combine avec les alcalis pour former des sels complétement neutres, de couleur brune, qui précipitent en brun les sels terreux et métalliques.

La *mélanoquine*, mieux appelée *acide mélanoquinique*, de μέλας, noir, reste insoluble dans l'eau, après qu'on a retiré du résidu de la liqueur verte l'acide rusioquinique et le sel ammoniac. Ce corps est d'un brun foncé, insipide et inodore. C'est un composé ammoniacal : il donne de l'ammoniaque par la chaleur qui ne le fait pas fondre. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se dissout en brun dans les alcalis, qu'il neutralise. Les acides l'en sé-

parent de nouveau. Les dissolutions alcalines précipitent en brun les sels terreux et métalliques.

2. *Action de l'acide sulfurique.* a. *L'acide sulfurique concentré* dissout la quinine sans coloration, et la solution supporte la température à laquelle les autres matières organiques noircissent. En poussant la chaleur jusqu'à dégagement d'acide sulfureux, la liqueur se colore d'abord en rouge, puis en noir.

b. *Acide sulfurique étendu, associé au suroxyde plombique.* Selon *E. Marchand*, on obtient une solution rouge en faisant bouillir du sulfate quinique avec du suroxyde plombique, et y ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à destruction de la quinine. Après l'évaporation de la liqueur rouge jusqu'à siccité, on trouve qu'une partie du résidu se dissout, tandis qu'une autre reste insoluble. La première a été appelée *quinétine modifiée;* sa solution est rouge de sang. La quinétine modifiée est amorphe, de saveur amère, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Par l'évaporation de sa solution aqueuse bouillante, elle se décompose : il se précipite une poudre noire, insoluble, même dans l'alcool et dans l'éther. Avec les alcalis, elle donne sur-le-champ des solutions d'un jaune pâle; en saturant l'alcali par un acide, on rétablit la couleur rouge bleuâtre. Elle se dissout, sans changement de couleur, dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide nitrique concentré.

La partie insoluble dans l'eau a été appelée *quinétine.* Elle se dissout dans l'alcool, et peut y cristalliser. L'eau ne la précipite pas de sa solution alcoolique. Elle se dissout aussi dans l'éther et dans l'eau acidulée d'acide sulfurique. Elle donne avec les alcalis des combinaisons jaunes; mais l'addition d'un acide rétablit la couleur rouge. Par des solutions et évaporations répétées dans l'alcool, elle passe peu à peu à la modification soluble dans l'eau, et alors elle ne cristallise plus.

3. *Action de la chaleur.* Par la distillation avec l'hydrate potassique, la quinine donne de la leucoline, base volatile que fournit aussi la strychnine, traitée de la même manière.

Stenhouse a indiqué ce fait comme un moyen propre à s'assurer de la pureté d'une écorce de quinquina, c'est-à-dire contenant de la quinine et de la cinchonine, qui toutes deux donnent les mêmes produits de distillation : il prescrit, à cet effet, d'épuiser 8 grammes d'écorce par de l'acide chlorhydrique faible, de traiter la li-

queur filtrée par du carbonate sodique, et de distiller le précipité avec de l'hydrate potassique : la production de la leucoline dénote la présence de la quinine et de la cinchonine. Bien entendu qu'il ne faut pas se laisser induire en erreur par la strychnine, qui offre la même réaction.

Jonas dit qu'en chauffant jusqu'à fusion un mélange de sous-chlorure et de soussulfate quiniques, et le maintenant quelque temps à une certaine température, on obtient une belle matière rouge, avec dégagement d'une odeur analogue à celle de l'huile d'amandes amères. Cette matière se dissout en vert jaune dans l'acide sulfurique étendu, coloration qui passe au vert par une addition d'ammoniaque. En y ajoutant une plus grande quantité d'ammoniaque, on obtient un précipité volumineux, jaunâtre, qui verdit à l'air, se durcit, et se dissout en vert dans les acides. En traitant la solution acide du corps rouge par du carbonate sodique, on obtient un précipité jaunâtre, pulvérulent, soluble dans les acides, et d'une saveur peu amère. Bouilli avec de l'hydrate potassique, ce précipité s'altère en répandant une odeur d'huile d'amandes amères.

En chauffant les sels quiniques au delà de la température nécessaire à la formation du corps rouge, on obtient une masse noire qui, bouillie avec de l'alcool et de l'eau, laisse un produit noir, insoluble dans les acides.

[b]*Quinine, quinoïdine.* Pendant la préparation de la quinine, on obtient dans l'eau mère, d'où le sel quinique s'est déposé, une matière amorphe, colorée, ayant la même saveur que le sel quinique cristallisé. *Sertürner* appela le premier l'attention sur ce produit, en montrant que la masse amorphe renferme un alcaloïde qu'il appela *quinoïdine,* et auquel il attribua toutes les propriétés médicales de la quinine. Plusieurs chimistes crurent avoir reconnu que la quinoïdine était de la quinine combinée à un corps étranger, qui empêcherait de former des sels cristallins. *Winckler* essaya, en 1843, de s'assurer de la vérité à cet égard : il prépara de la quinoïde, et la fit dissoudre dans son poids d'acide sulfurique concentré, afin de détruire le corps étranger, tout en conservant la quinine. Il abandonna la liqueur plusieurs jours au repos, pour laisser à l'acide le temps d'exercer son influence destructive; puis il l'étendit de beaucoup d'eau, et traita le liquide filtré bouillant par du carbonate sodique, pour précipiter la base. Le précipité fut

lavé à l'eau bouillante, et dissous dans de l'acide acétique en excès. Après avoir décoloré la liqueur par du charbon animal, et évaporé, il se déposa une matière saline incolore. En saturant la base par de l'acide sulfurique, *Winckler* obtint une petite quantité de sulfate quinique, tandis que le reste se réduisit, par la dessiccation, en une masse gommeuse, ayant la saveur d'un sel quinique. Après l'analyse de ce sulfate, il trouva que la quantité d'acide sulfurique correspondait exactement à celle contenue dans le sous-sulfate quinique. *Winckler* en tira la conclusion que la quinoïdine est une modification amorphe de la quinine. Cette conclusion, *Liebig* la confirma, en 1846, par l'analyse de la quinoïdine, aussi bien que de son sel double platinique.

On se procure la quinoïdine dans plusieurs fabriques de quinine. Elle existe dans le commerce sous forme de masse de couleur brune, mais qui est étrangère à la quinoïdine. Elle est résinoïde, et se ramollit à la chaleur de la main; elle est cassante à froid, facile à réduire en poudre, et fortement électrique comme la [a]quinine. Elle ne se dissout pas à froid dans l'eau, tandis qu'elle est un peu soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout facilement dans l'alcool, même aqueux. Elle se dissout aussi dans l'éther, qui laisse la plus grande partie de la matière colorante. Après l'évaporation de l'éther, il reste un résidu résinoïde. Elle sature les acides, et les sels qu'elle donne ont, après la dessiccation, un aspect gommeux ou résineux. Les solutions salines sont précipitées à l'état floconneux par les alcalis. Le chlorure platinique en précipite un sous-sel, parfaitement semblable à celui que donne la [a]quinine.

On ignore si la quinoïdine préexiste dans l'écorce de quinquina, ou si elle se produit pendant l'extraction de la quinine. Par une forte ébullition, on pourrait changer la [a]quinine en [b]quinine; c'est ainsi que le chlorure quinique en dissolution perd, après l'évaporation à la température de l'ébullition, la faculté de cristalliser : il reste sous forme d'une masse gommeuse, amorphe. L'expérience apprendra plus tard s'il est possible de faire passer la quinine d'une modification à l'autre.

La quinine, plus active que la cinchonine, constitue l'élément médicamenteux des écorces de quinquina. On l'administre le plus souvent à l'état de sulfate. Dans ces derniers temps, on a recommandé le lactate et le valérianate comme préférables au sulfate;

mais on ignore jusqu'à quel point cette préférence se justifie. La quinine ne se décompose pas dans les liquides de l'économie : elle passe dans l'urine. On en constate la présence par le moyen suivant : On concentre l'urine par l'évaporation, on la mêle avec un peu d'acide chlorhydrique, si elle est alcaline, et on traite la liqueur par une solution de biiodure potassique : il se précipite du biiodure ammonique, d'où l'on peut extraire la quinine d'après la méthode indiquée page 80.

Cinchonine (1).

Pendant la préparation des deux bases du quinquina, on peut, en grande partie, séparer la cinchonine de la quinine, en concentrant la solution alcoolique par la distillation : la cinchonine cristallise par le refroidissement. Cependant l'eau mère contient encore beaucoup de cinchonine, en même temps que de quinine. En général, on les sépare l'une de l'autre par la cristallisation de leurs sulfates : le sel cinchonique est contenu dans l'eau mère, d'où le sel quinique s'est déposé en cristallisant.

On obtient la cinchonine en précipitant par la potasse l'eau mère du sulfate, lavant bien le précipité, le séchant et le dissolvant dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par le refroidissement. Dès que l'alcool ne donne plus de cristaux après des évaporations successives, l'eau mère ne renferme plus que de la quinine. Par une seconde cristallisation, on obtient de la cinchonine, pure de tout mélange de quinine. Elle cristallise en petits prismes incolores, quadrilatères, transparents, dont le sommet est terminé par deux facettes obliques. Sa saveur, qui est d'abord faible, et qui devient ensuite forte et persistante, ressemble à celle de la quinine. La cinchonine ramène au bleu le papier de

(1) Voyez : *Note sur la découverte de la cinchonine*, par J. Pelletier. (Journal de pharmacie, t. IX, p. 479.)

Rapport sur un mémoire intitulé : Observations relatives à l'extraction de la cinchonine, par Callond ; par Robiquet. (Journal de pharmacie, t. X, p. 44.)

Mémoire sur l'extraction de la quinine et de la cinchonine, par F.-C. Calvert. (Journal de pharmacie, nouv. sér., t. II, p. 388.)

Mémoire pour faire suite à l'histoire de la quinine, de la cinchonine et de l'acide quinique, par Henry fils et Plisson. (Annales de chimie et de physique, t. XXXV, p. 165.)

Consultez aussi la note précédente, page 82.

(*Note du traducteur.*)

tournesol rougi par un acide. Elle fond, selon *Duflos*, à + 165°, sans se colorer ni se décomposer, et sans perdre son poids ; par le refroidissement, elle se prend en une masse cristalline. A une chaleur plus forte, elle commence à se décomposer; en même temps une partie de la cinchonine se sublime, sans altération, en aiguilles brillantes. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, et exige, pour se dissoudre, 2500 parties d'eau bouillante. Elle est beaucoup moins soluble dans l'alcool que la quinine. La dissolution a la saveur de l'écorce de quinquina. L'éther n'en dissout presque point, et elle n'est soluble qu'en très-petite quantité dans les huiles grasses et volatiles, et dans l'huile de pétrole ; à l'aide de la chaleur, elle se dissout mieux qu'à froid dans les huiles, et cristallise par le refroidissement de la dissolution. D'après *Duflos*, les hydrates, aussi bien que les bicarbonates alcalins, dissolvent la cinchonine, tandis que l'eau de chaux ou une solution de chlorure calcique ne la dissout pas comme la quinine.

Regnault fit le premier exactement connaître la composition de la cinchonine; mais *Liebig* en établit le premier exactement le poids atomique par l'analyse du sel double platinique.

La cinchonine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	20	77,957		
Hydrogène....	24	7,771	Ammoniaque.	11,026
Nitrogène.....	2	9,083	Copule.....	88,974
Oxygène.....	1	5,189		

Poids atomique : 1927,22. Formule : $NH^3 + C^{20}H^{18}O = cin$ Ak. La cinchonine diffère de la quinine, en ce que la copule de la dernière renferme 1 atome d'oxygène de plus. La cinchonine cristallisée est anhydre.

Les *sels cinchoniques* sont caractérisés par leur saveur amère, qui a de l'analogie avec celle des sels quiniques. On en connaît de neutres et de basiques. Ils sont précipités, de même que les sels quiniques, par les oxalates, les tartrates et les gallates, ainsi que par l'infusion de noix de galle.

Les sels cinchoniques, par leur aspect et leur saveur, ressemblent tellement aux sels quiniques, qu'il est difficile de les distinguer les uns des autres. Mais en traitant leur solution d'abord par

l'acide tartrique, puis par le bicarbonate potassique, la cinchonine se précipite, tandis que la quinine reste en dissolution.

Chlorures cinchoniques. a. Soussel, *cin* Am Cl + *cin* Ak. Il cristallise en prismes quadrilatères rhomboïdaux, brillants, aplatis, transparents, à sommet tétraèdre, ou en aiguilles brillantes, qui se ramifient en dendrites. Il entre en fusion au-dessous de 100°, se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, difficilement dans l'éther. *b.* Le *sel neutre* n'a pas encore été examiné ni décrit.

Le *chlorure mercurico-quinique* se précipite par le mélange des deux sels. Il est insoluble dans l'eau et fusible.

Le *chlorure platinico-cinchonique* se précipite en jaune pâle par le mélange des deux sels. Il exige 500 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. La moitié du sel dissous se sépare pendant le refroidissement. Il se comporte, du reste, comme le sel quinique. Il contient 27,37.

L'*iodure cinchonique basique* est peu soluble dans l'eau; cependant on peut l'obtenir cristallisé en aiguilles nacrées, en laissant refroidir une dissolution saturée à chaud. Il contient 2 atomes ou 3,90 pour cent d'eau.

Le *sel double de chlorure mercurique et d'iodure cinchonique* se précipite quand on mêle ces deux sels ensemble.

Le *sel double de cyanure mercurique et d'iodure cinchonique* s'obtient de la même manière.

Le *biiodure cinchonique* ressemble tout à fait au sel quinique.

Le *rhodanure cinchonique* se précipite en petites paillettes cristallines, quand on mêle la solution d'un sel cinchonique avec une solution de rhodanure potassique.

Sulfates cinchoniques. a. Soussel, *cin* $\dot{\text{A}}\text{m}\,\dddot{\text{S}}$ + *cin* Ak. Il cristallise en prismes à base rhomboïdale, à sommet dièdre, ou en lamelles irrégulières brillantes. Il renferme 2 atomes ou 4,8 pour cent d'eau de cristallisation. Il est peu soluble dans l'eau; à la température ordinaire, il exige pour sa dissolution 54 parties d'eau. Il se dissout dans 6 $\frac{1}{2}$ parties d'esprit-de-vin à 0,85, et dans 11 $\frac{1}{2}$ parties d'alcool anhydre. L'éther ne le dissout point. Chauffé au-dessus de 100°, il fond comme de la cire, et à une température plus élevée encore il devient d'abord rouge, puis se décompose. Les cristaux renferment 2 atomes ou 4,74 pour cent d'eau.

b. Sulfate neutre, *cin* $\dot{\text{A}}\text{m}\,\dddot{\text{S}}$. Il est très-soluble dans l'eau, et sa

dissolution concentrée chaude donne par le refroidissement de grands cristaux réguliers, qui affectent la forme d'octaèdres à base rhomboïdale, mais qui, le plus souvent, ne sont pas parfaits. Il est facile de le cliver parallèlement à l'axe plus grand, et la face de clivage est unie et brillante. A la température de + 14°, ce sel se dissout déjà dans 0,46 de son poids d'eau. Il est soluble dans 0,9 partie d'alcool de 0,85, et dans parties égales d'alcool anhydre ; l'éther ne le dissout point. A l'air sec, il perd sa transparence, et s'effleurit à l'aide de la chaleur, circonstance dans laquelle il abandonne 4 atomes ou 15 pour cent d'eau. Ces deux sels deviennent phosphorescents quand on les chauffe, de même que les sels quiniques.

Hyposulfate cinchonique. On le prépare comme le sel quinique correspondant, avec lequel il a beaucoup d'analogie.

Nitrate cinchonique. Il se comporte en tout comme le sel quinique. Mais les gouttes oléagineuses, en se solidifiant sous l'eau, donnent des prismes droits posés obliquement sur la base, et dont deux faces opposées sont douées de l'éclat nacré. Il est facile de le cliver parallèlement à ces faces. C'est un sous-sel contenant 2 atomes ou 4,57 pour cent d'eau.

Phosphate cinchonique. Il ressemble au nitrate, et se dissout facilement dans l'eau.

Le *chlorate cinchonique* cristallise en faisceaux d'aiguilles blanches, brillantes. Il détonne par la chaleur.

L'*iodate cinchonique* forme des groupes d'aiguilles blanches, semblables à des fils d'amianthe.

Arséniate cinchonique. Il est très-soluble, et cristallise difficilement.

Carbonate cinchonique. La cinchonine attire l'acide carbonique de l'air. Pour obtenir le carbonate, on précipite un sel soluble de cinchonine par un carbonate alcalin.

Le *croconate cinchonique* forme des cristaux jaunes.

Oxalate cinchonique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, se dissout dans un excès d'acide, ainsi que dans l'eau et l'alcool bouillants.

Le *tartrate cinchonique* est analogue à l'oxalate, mais se dissout mieux dans l'eau.

La *formiate cinchonique* est très-soluble. Une solution sirupeuse

se prend, par le refroidissement, en une masse d'aiguilles d'un éclat soyeux.

Acétate cinchonique. En saturant de l'acide acétique par de la cinchonine, on obtient une liqueur acide, qui donne, par l'évaporation, un sel neutre grenu. Par l'évaporation spontanée, on obtient une masse gommeuse, qui est le sel acide.

Le *gallotannate cinchonique* est un précipité blanc, insoluble dans l'eau. Une solution aqueuse froide, ne contenant que des traces de cinchonine, n'est pas précipitée par l'acide gallotannique.

Gallate cinchonique. C'est un précipité qui se dissout dans l'eau bouillante; la dissolution devient opaline par le refroidissement, puis dépose des cristaux grenus, translucides.

Kinate cinchonique. La dissolution de ce sel, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, cristallise au bout de quelques jours en cristaux aciculaires entrelacés, doués de l'éclat soyeux. Il est très-soluble dans l'eau. A + 15°, il se dissout dans moitié de son poids d'eau. Il renferme, d'après *Baup*, 1 atome d'eau de cristallisation. La solution alcoolique saturée bouillante dépose, par le refroidissement, un sous-sel cristallisé en prismes courts, brillants, aplatis, à quatre ou six pans et à sommet tronqué, ayant une réaction alcaline : l'eau mère est acide. Ce soussel se dissout facilement dans l'eau, et sa solution ne tarde pas à déposer un peu de cinchonine cristallisée. Les cristaux deviennent peu à peu opaques.

Le *nitropicrate cinchonique* ressemble beaucoup au sel quinique.

Les *transformations de la cinchonine* ressemblent, en général, à celles de la quinine, parce que la copule renferme le même carbure hydrique. Il faudrait s'assurer si l'on pourrait, par quelque moyen d'oxydation, transformer la cinchonine en quinine, ce qui serait très-important, puisque la quinine est plus chère et d'un usage plus répandu que la cinchonine.

1. *Action du chlore et du brôme.* Lorsqu'on fait arriver du gaz chlore dans la solution d'un sel cinchonique, ou qu'on mêle celle-ci avec de l'eau de brôme par portions successives, on échange, d'après *Laurent*, 2 équivalents d'hydrogène pour du chlore, et 1 équivalent seulement pour du brôme; en même temps il se produit un sel composé de la nouvelle base : il se précipite, parce qu'il est peu soluble dans l'eau. La base peut être précipitée par

un alcali. Cette réaction paraît montrer que la copule est un oxyde uni à un carbure hydrique, susceptible d'être changé en un chlorure ou bromure moins hydrogéné. La chloro-base, on pourra l'appeler *bichloro-cinchonine,* et la bromo-base, *bromo-cinchonine.*

Ces bases n'ont été étudiées que superficiellement. Elles ont une réaction alcaline, cristallisent en aiguilles, et produisent des sels dont la forme cristalline ressemble à celle des sels cinchoniques; mais ils sont beaucoup moins solubles. Ils forment des sels doubles avec le chlorure platinique.

En prolongeant l'action du chlore, on obtient les mêmes produits qu'avec la quinine.

2. *Action de l'acide sulfurique. a.* L'*acide sulfurique concentré* exerce sur la cinchonine la même action que sur la quinine.

b. Par un mélange d'*acide sulfurique étendu* et de *suroxyde plombique,* on obtient un corps violet, que *E. Marchand* appelle *cinchonétine.* Ce corps est amorphe, d'un violet foncé vu en masse, et d'un rouge jaunâtre vu en couche mince. Il a une saveur amère, est déliquescent à l'air, fond par la chaleur, donne des vapeurs blanches non ammoniacales, qui s'enflamment et brûlent avec une flamme fuligineuse, en laissant un charbon difficile à incinérer. Il se dissout dans l'acide sulfurique en rouge; l'eau ne l'en précipite pas : la solution ainsi étendue est jaune. Le chlore la blanchit sur-le-champ. Par l'addition des alcalis, la cinchonétine se colore en pourpre, mais elle se décompose au contact de l'air : la liqueur se colore peu à peu en jaune pâle, et les acides ne la précipitent pas de sa combinaison.

La solution aqueuse est précipitée par de l'acétate plombique, et se décolore; le précipité est violet, et se décompose à l'air, comme la combinaison alcaline.

3. La cinchonine, tout comme la quinine, donne de la leucoline, par la *distillation sèche avec l'hydrate potassique.* La bichloro-cinchonine et la bromo-cinchonine offrent la même réaction.

La cinchonine et ses sels ont la même action médicale que la quinine et ses sels, mais à un degré plus faible.

Aricine (*quinovatine*) (1).

Pelletier et *Corriol* ont découvert cette base dans une écorce qui porte le nom de *china de Cusco*, et qu'on appelle aussi écorce d'Arica. On l'en extrait en la soumettant aux opérations usitées pour se procurer la quinine et la cinchonine au moyen de l'écorce de quinquina. On l'appela d'abord *cusconine*, puis *aricine*, d'après le nom du port *Arica*, d'où l'on expédie beaucoup d'écorces de quinquina.

En 1842, *Manzini* trouva dans le quinquina de *Jaen* (qui provient du *cinchona ovata*) un alcaloïde qu'il décrivit comme nouveau, et qu'il appela *quinovatine*. Mais, en 1843, *Winckler* fit voir que cet alcaloïde n'était autre chose que de l'aricine.

L'aricine cristallise en aiguilles blanches, brillantes et translucides. Elle paraît d'abord sans saveur; cependant, au bout de quelque temps, elle laisse dans la bouche une sensation chaude et acerbe. Elle ne s'altère pas à l'air. Quand on la chauffe, elle fond entre + 180° et 190°, sans perdre de son poids, et se solidifie à l'état amorphe; elle ne se volatilise pas, et se détruit par la chaleur. Elle est insoluble dans l'eau. L'alcool la dissout plus facilement que la cinchonine. Elle est également soluble dans l'éther, ce qui la distingue de la cinchonine. L'aricine se dissout aussi un peu dans l'ammoniaque caustique; par l'évaporation, elle se dépose à l'état cristallin. La solution de ses sels est précipitée par l'ammoniaque en flocons, qui deviennent cristallins par le séjour dans le liquide. L'acide nitrique concentré lui fait prendre une teinte verte très-intense; l'acide nitrique très-étendu s'y combine, au contraire, pour produire un sel. Elle possède, d'après *Pelletier*, la composition suivante, qui s'accorde avec l'analyse que *Manzini* a fait de la quinovatine:

(1) Voyez: *Notice sur une nouvelle base organique*, par Pelletier et Corriol. (Journal de pharmacie, nov. 1829, p. 565.)

Mémoire sur la cinchovatine, par Manzini. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. VI, p. 127.)

(*Note du traducteur.*)

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	20	70,627
Hydrogène.	24	7,040
Nitrogène.	2	8,230
Oxygène..	3	14,103

Poids atomique : 2127,22. Formule : $\mathrm{N}H^3 + C^{20}H^{18}O^3 = ar$ Ak. Il est à remarquer (ce qu'avait déjà vu *Pelletier*) que les alcaloïdes du quinquina peuvent être représentés, quant à leur composition, par le radical $C^{20}H^{18}$, uni, dans la cinchonine, à 1 atome d'oxygène, dans la quinine à 2 atomes, et dans l'aricine à 3 atomes d'oxygène. L'aricine, de même que la cinchonine, paraît être anhydre à l'état cristallin.

Les *sels ariciques* ont une saveur amère ; insolubles dans l'éther, ils se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool. L'aricine, de même que les bases précédentes, a une grande tendance à former des sous-sels. Ces sels ont une saveur amère, qui, cependant, ne rappelle pas tout à fait celle des sels quiniques. Ils cristallisent, la plupart, par le refroidissement lent de leurs solutions saturées bouillantes. On n'en a examiné qu'un petit nombre.

Chlorure aricique, *ar* Am Cl. En mêlant de l'aricine cristallisée avec de l'acide chlorhydrique médiocrement concentré, et agitant bien le mélange, on obtient, d'après mes expériences, une masse gommeuse, visqueuse, susceptible d'être pétrie dans la liqueur sans s'y dissoudre. Traitée par l'eau bouillante, elle s'y dissout en bonne partie, et le reste fond par l'ébullition. Par un refroidissement brusque, la liqueur devient laiteuse, et la partie insoluble se dépose en flocons blancs demi-cristallins. La partie fondue devient d'un blanc laiteux en se solidifiant dans la liqueur. En évaporant doucement la liqueur acidulée d'acide chlorhydrique, le sel se dépose en aiguilles fines, groupées en étoiles, qui s'effleurissent par la dessiccation, et se réduisent en poudre par la pression. Le sel sec ne tarde pas à jaunir à l'air.

Le *chlorure platinico-aricique* se précipite en jaune, quand on mêle ensemble les solutions des chlorures platinique et aricique. Par l'ébullition de la liqueur, il se dissout en jaune pâle, et se précipite, par le refroidissement, à l'état amorphe. Il se dissout dans

l'alcool, et reste, après l'évaporation, sous forme d'une poudre amorphe.

Sulfates ariciques. a. Soussel, *ar* $\dot{A}m\dddot{S}$ + *ar* $\dot{A}l$. Après l'évaporation jusqu'à siccité, il reste à l'état d'une masse cornée, transparente, non cristalline. Sa solution concentrée chaude se prend, par le refroidissement, en une gelée tremblotante, tandis que sa solution alcoolique concentrée jaune se dépose, par le refroidissement, en cristaux. *b. Sel neutre*, *ar* $\dot{A}m\dddot{S}$. Il cristallise en aiguilles, et ne devient pas gélatineux.

Voilà tous les sels ariciques jusqu'à présent décrits. On ignore encore si l'aricine a les mêmes propriétés médicamenteuses que la quinine et la cinchonine.

Quelques autres alcaloïdes, moins bien connus, extraits des écorces de quinquina.

Paricine (1).

Winckler a retiré de l'écorce de quinquina, connue dans le commerce de droguerie sous le nom de *quinquina de Para*, un alcaloïde qui est à l'aricine ce que la quinoïdine est à la quinine. Il l'a appelé *paricine*. On l'obtient à peu près par les mêmes procédés que les autres alcaloïdes; mais la base précipitée est alors combinée avec une résine électro-négative : on l'en débarrasse en la faisant pendant quelques jours digérer avec de l'ammoniaque caustique concentrée, qui dissout peu à peu la résine et laisse la paricine. On dissout ensuite l'alcaloïde dans un acide, et on décolore la liqueur par du charbon animal : en traitant le liquide filtré par un alcali, on précipite la paricine sous forme d'une masse blanche qui, desséchée et réduite en poudre, est fortement électrique. La paricine est peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool; après l'évaporation de la liqueur, même incolore, elle reste à l'état résinoïde, d'un jaune d'or. Sa solution a une saveur excessivement amère. Elle se dissout aussi dans l'éther, et reste, après l'évaporation, sous forme d'une matière résineuse.

(1) Voyez : *Sur l'amer de quinquina*, par Winckler. (Annales de Liebig, t. XVII, p. 161.)

(*Note du traducteur.*)

Tous les sels de paricine sont amorphes et résinoïdes. Peut-être la paricine n'est-elle autre chose que de la paricine.

Pitoyine (1).

Perétti dit avoir trouvé dans le *quinquina de Pitoya* un alcaloïde auquel il donna le nom de *pitoyine*. Pour l'obtenir, on prépare d'abord, avec cette écorce, un extrait aqueux, on l'épuise par l'alcool, et on chasse ce dernier par la distillation. On dissout ensuite le résidu dans l'eau, on traite la solution par l'ammoniaque, et on épuise le précipité ainsi produit par de l'éther, qui dissout un tannate contenant le nouvel alcaloïde. En traitant le résidu, insoluble dans l'éther, par l'eau bouillante, on enlève l'alcaloïde, en laissant de l'acide tannique altéré. La pitoyine n'a de saveur amère qu'en combinaison avec les acides. Elle fond un peu au-dessus de + 100°, et on peut en partie la sublimer en prismes déliés. Le sulfate, convenablement décoloré par du charbon animal, cristallise en faisceaux divergents de prismes incolores. Il renferme 96 pour cent de base et 4 pour cent d'acide sulfurique. L'acétate ne s'obtient pas cristallisé.

Carthagine.

Gruner a trouvé, dans le quinquina de Carthagène, un alcaloïde appelé *carthagine*, qui cristallise en aiguilles fines, sans saveur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ainsi que dans l'éther, mais moins que la quinine. Il donne avec l'acide sulfurique un sel cristallisable en prismes à quatre pans, dont la saveur amère rappelle celle de l'aloès. 100 parties de cette base sont saturées par 14.69 parties d'acide sulfurique. Sa capacité de saturation est donc beaucoup plus grande que celle de la quinine et de la cinchonine. Suivant quelques chimistes, la carthagine ressemble, par sa forme cristalline et par ses propriétés, à la quinine; elle n'en diffère qu'en ce qu'elle n'a pas d'action fébrifuge. Il faut remarquer que le quinquina de Carthagène et le sulfate

(1) Voyez : *Recherches sur le quinquina pitoya*, par Peretti. (Journal de pharmacie, t. XXI, p. 513.)

(*Note du traducteur.*)

carthagique ne possèdent pas non plus la propriété de guérir la fièvre.

Blanquinine.

L'écorce de quinquina, que *Mutis* appelle *china blanca*, et qui provient du *cinchona ovifolia* ou *macrocarpa*, renferme, d'après *Mill*, un alcaloïde qui a été nommé *blanquinine*. Nous n'en avons pas d'autre détail.

Vératrine (1).

Cet alcali végétal a été découvert simultanément par *Pelletier* et *Caventou*, et par *Meissner*. On le trouve dans la cévadille (graine du *veratrum sabadilla*), dans la racine de l'ellébore blanc (*veratrum album*), et dans celle du colchique d'automne (*colchicum autumnale*). Elle y est combinée principalement avec de l'acide gallique.

Pour obtenir la vératrine, on procède le mieux, d'après *Vasmer*, de la manière suivante : On épuise les semences de sabadille par de l'eau contenant une once d'acide sulfurique pour chaque livre de semences ; on renouvelle ensuite l'eau, en n'y ajoutant que la moitié d'acide sulfurique. La liqueur filtrée est d'un jaune vineux : on la sature exactement par du carbonate alcalin, et on l'évapore jusqu'à consistance d'extrait. L'emploi de l'acide a pour but de rendre le mélange moins visqueux, et de laisser la plus grande partie de la matière extractive insoluble. On épuise ensuite l'extrait encore chaud par de l'alcool ; on chasse

(1) Voyez : *Examen chimique de plusieurs végétaux de la famille des colchicacées et du principe actif qu'ils renferment*, par Pelletier et Caventou. (Annales de chimie et de physique, t. XIV, p. 69.)

Méthode avantageuse pour préparer la vératrine pure, par Ed. Simon. (Annales de Berlin, t. XXXV, p. 129.) En allemand.

Sur la vératrine et sa réaction avec l'acide sulfurique fumant, par Vasmer. (Nouvelles Archives de Berlin, t. II, p. 74.) En allemand.

Recherches chimiques des semences de sabadille, par W. Meissner. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. V, p. 3.) En allemand.

Recherches chimiques sur quelques substances quaternaires d'origine organique, par Couërbe. (Annales de chimie et de physique, t. LII, p. 352.)

(*Note du traducteur.*)

l'alcool par la distillation, on épuise le résidu par de l'acide sulfurique étendu, et on traite la liqueur par du carbonate sodique : le précipité se produit même longtemps après que la liqueur a commencé à présenter une réaction alcaline. On lave la vératrine ainsi obtenue, puis on la redissout encore une fois dans de l'eau acidulée, pour l'obtenir à l'état pur. 10 livres de graines donnent, de cette manière, 3 à 4 drachmes de vératrine. Suivant *Vasmer*, on n'obtient que la moitié de cette quantité, si on n'évapore pas préalablement la liqueur jusqu'à consistance d'extrait.

Couërbe prescrit le moyen suivant pour obtenir la vératrine pure : On prépare d'abord un extrait en épuisant les graines par de l'alcool bouillant; puis on dissout cet extrait dans de l'acide sulfurique acidulé, on traite la solution par du charbon animal, et on précipite la vératrine par un alcali. De cette manière, on retire d'une livre de semences 72 grains de vératrine.

Mais la vératrine, ainsi obtenue, n'est pas encore pure : elle contient de la sabadilline, susceptible de cristalliser, puis un autre alcaloïde non cristallisable, enfin deux matières non basiques. Pour en débarrasser la vératrine, on la redissout dans de l'acide sulfurique étendu, et on traite la solution par de l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité noir poisseux. On n'a pas examiné ce précipité. Mais peut-être le procédé de *Couërbe* détermine-t-il la production de nouveaux alcaloïdes par l'action de l'acide nitrique sur la copule de la vératrine. C'est là un point encore à examiner.

On filtre ensuite la solution, et on la traite par une lessive de potasse très-étendue : le précipité ainsi obtenu, on le lave bien, on le dessèche, et on le dissout dans l'alcool anhydre. Après l'évaporation de la liqueur, il reste une matière jaunâtre, résinoïde, que l'on épuise par l'eau bouillante : la vératrine, et une autre substance non basique, restent non dissoutes, tandis que les deux autres bases se dissolvent dans l'eau. On enlève la vératrine en traitant le résidu non dissous par de l'éther; après l'évaporation de l'éther, la vératrine reste sous forme d'une matière presque incolore, résinoïde, dure et cassante.

La vératrine ainsi obtenue a les propriétés suivantes : Elle a une saveur âcre et brûlante, mais non amère. Elle est sans odeur, mais sa poudre irrite la membrane muqueuse du nez au point de déterminer un violent éternument, qui peut devenir dangereux.

Elle a une réaction alcaline, fond à + 115°, et peut, d'après *Merck*, être complétement volatilisée à une chaleur modérée. Telle est la vératrine préparée d'après les méthodes de *Vasmer* et de *Couërbe*. Mêlée à d'autres substances étrangères, elle fond à + 50°, et se prend, par le refroidissement, en une masse transparente, jaunâtre. Insoluble dans l'eau froide, elle exige 1000 parties d'eau bouillante pour se dissoudre. Elle se dissout dans l'alcool beaucoup plus que dans l'éther ; elle se dissout aussi, à l'aide de la chaleur, dans l'essence de térébenthine. Suivant *Merck*, la solution éthérée, traitée par l'eau, dépose la vératrine sous forme d'une lame translucide, tandis que la solution alcoolique, soumise à l'évaporation spontanée, la dépose sous forme de prismes minces, de plusieurs lignes de longueur, à base rhomboïdale. Ces cristaux, d'après *Liebig*, ne sont pas sublimables.

On peut dire, d'une manière générale, que les alcaloïdes de la racine du *veratrum album* méritent de nouvelles recherches.

La vératrine, qui n'a pas été soumise au traitement par l'acide nitrique, a été analysée par *Pelletier* et *Dumas*. Ces chimistes y trouvèrent 66,75 pour cent de carbone, 8,54 pour cent d'hydrogène, 5,04 pour cent de nitrogène et 19,64 pour cent d'oxygène, ce qui donne la formule $C^{30} H^{48} N^{2} O^{6}$. *Couërbe* trouva dans la vératrine purifiée par l'acide nitrique 71,48 pour cent de carbone, 7,67 pour cent d'hydrogène, 5,43 pour cent de nitrogène, et 16,42 pour cent d'oxygène, ce qui donne la formule $C^{34} H^{43} N^{2} O^{6}$. Ces deux analyses ont été calculées d'après les anciens poids atomiques, et le nombre impair des atomes d'hydrogène ne témoigne pas en faveur de la formule de *Couërbe*. Tant que le poids atomique n'est pas déterminé par l'analyse du sel double platinique, il sera impossible de contrôler le résultat de l'analyse de la vératrine. Il importe donc de refaire l'analyse de cet alcaloïde d'après les méthodes nouvelles rectifiées.

Les *sels vératriques* ont une saveur âcre et brûlante. En dissolution concentrée, on peut les obtenir dans un état de neutralité tel, qu'ils ne rougissent pas le papier de tournesol ; mais par la dilution ils perdent cette parfaite neutralité. Ces sels sont incristallisables, et se dessèchent en masses gommeuses, s'ils sont préparés avec de la vératrine non traitée par l'acide nitrique. D'après la méthode de rectification de *Couërbe*, on obtient à l'état cristallin tant le sulfate que le chlorure.

Le *chlorure vératrique* cristallise en aiguilles courtes, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Sulfate vératrique. L'acide sulfurique étendu ne dissout la vératrine qu'à chaud. Par l'évaporation, le sel cristallise en longues aiguilles, déliées, et en apparence quadrilatères. Il contient de l'eau de cristallisation, dont 2 atomes s'en vont par la fusion. Traitée par de l'acide sulfurique fumant, la vératrine devient, d'après *Vasmer*, d'un beau rouge; et cette réaction est si sensible, qu'une solution renfermant seulement $\frac{1}{3000}$ de vératrine prend une coloration couleur améthyste par l'addition de quelques gouttes d'acide. Si la liqueur renferme $\frac{1}{300}$ de vératrine, elle devient d'un rouge foncé. La couleur disparaît par une addition d'eau. L'acide nitrique colore la vératrine d'abord en rouge, puis en jaune.

Tartrate vératrique. Il est très-soluble dans l'eau, et précipité, d'après *Oppermann*, par la potasse.

La vératrine ressemble dans ses effets à la strychnine et à la brucine, en ce qu'elle produit le tétanos et la mort lorsqu'on l'administre à haute dose. En petites doses, elle produit différents symptômes: ainsi elle occasionne le plus violent éternument lorsqu'on l'introduit dans le nez, soit en l'inspirant à l'état de poudre, soit en l'injectant sous forme de sel dissous; dans la bouche elle produit une abondante salivation, et, introduite dans l'estomac et les intestins, elle donne lieu simultanément à des vomissements et à de la diarrhée. Il serait néanmoins possible que la médecine pût tirer quelque avantage de ces effets.

Sabadilline (1).

Cet alcaloïde fut découvert et décrit par *Couërbe*, à l'occasion de la purification de la vératrine. On l'obtient en faisant bouillir la vératrine précipitée de l'acide sulfurique avec de l'eau qui le dissout. La solution obtenue par ce moyen dépose, en refroidis-

(1) Voyez: *Recherches chimiques sur quelques substances d'origine organique*, par Couërbe. (Annales de chimie et de physique, t. LII, p. 352.)

Sur un nouvel alcaloïde, par Meissner. (Journal de Schweigger, t. XXV, p. 377.) En allemand.

Sur la sabadilline, par E. Simon. (Annales de Poggendorff, t. XLIII, p. 403.)

(*Note du traducteur.*)

sant, des cristaux qui ont une faible teinte rose ; après quoi elle ne contient plus qu'une petite quantité de cette base végétale. Nous reviendrons plus loin sur cette eau mère. La sabadilline cristallise en étoiles qui paraissent composées de prismes à six faces, partant d'un centre commun. A l'état pur, elle est incolore, et donne une saveur âcre insupportable. On ne dit pas de quelle manière elle peut être débarrassée de la matière colorante rouge. Elle fond, à + 200°, en une masse brune semblable à une résine : chauffée davantage, elle se décompose. Elle est soluble dans l'eau bouillante, qui la dépose en refroidissant ; mais cette déposition est moins complète que celle qui s'opère au sein de la solution obtenue en faisant bouillir de l'eau avec la vératrine impure, comme nous venons de le dire. Elle est insoluble dans l'éther ; elle réagit fortement à la manière des alcalis, et donne des sels cristallisables avec les acides. Les acides concentrés la décomposent. 100 parties de sabadilline neutralisent 19 parties d'acide sulfurique. Elle perd, à la fusion, 9,53 pour cent d'eau.

Couërbe trouva la sabadilline composée de 64,18 pour cent de carbone, 6,88 d'hydrogène, 7,95 de nitrogène, et 20,99 d'oxygène ; de là la formule $C^{20} H^{26} N^{2} O^{5}$. Mais ces données sont tout aussi contestables que celles relatives à la composition de la vératrine.

D'après *Édouard Simon*, la sabadilline n'est autre chose qu'une combinaison d'une résine électro-négative avec la vératrine et la soude, sous forme d'un sel double cristallin : en traitant sa solution aqueuse bouillante, d'abord par de l'acide sulfurique, puis par un grand excès d'ammoniaque, la vératrine se précipite. Cependant cette explication ne paraît pas exacte ; car la sabadilline, pour un poids donné de nitrogène, renferme beaucoup moins d'hydrogène et de carbone que la vératrine, ce qui, d'après la théorie de *Simon*, devrait être tout l'inverse.

L'eau mère des cristaux de la sabadilline donne, par l'évaporation, des gouttes oléagineuses, et finit par laisser une substance brune, résineuse, que *Couërbe* désigne par le nom peu convenable de *résinigomme*, et qu'il appelle aussi *monohydrate de sabadilline*. Cette substance est d'un rouge brun, cassante à l'état sec, soluble dans l'eau, réagit à la manière des alcalis, donne une saveur âcre, et forme des sels incristallisables avec les acides, d'où les alcalis la précipitent ; elle est soluble dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther. D'après l'analyse, elle est composée de $C^{20} H^{28} N^{2} O^{6}$, c'est-à-

dire qu'elle contient le même nombre d'atomes élémentaires que la sabadilline, plus un atome d'eau, d'où le nom de *monohydrate*. Toutefois *Couërbe* avait trouvé que ce monohydrate ne dégageait point d'eau par la fusion, même dans le vide, et que les combinaisons qu'il formait avec les acides ne ressemblaient point du tout aux sels produits par la base. *Couërbe* ne paraît pas avoir songé que ce corps pourrait être une des autres bases à l'état impur.

Il ne me reste plus qu'à mentionner la dernière substance extraite de la semence de *sabadilla*, savoir, celle qui reste après le traitement de la vératrine impure par l'eau, et ensuite par l'éther. Il lui donne le nom impropre de *vératrin*, pour la distinguer de la vératrine. C'est un corps brun, dur, résineux, soluble dans l'alcool et dans les acides, qui n'en sont pas neutralisés. D'après une analyse qu'il est impossible de contrôler, et qui n'est par conséquent d'aucune valeur, ce corps a pour formule $C^{28} H^{36} N^{2} O^{6}$.

Yervine (1).

La racine de *veratrum album* renferme encore un alcaloïde qui a été découvert, en 1837, par *E. Simon*, qui l'appela *yervine*, nom dérivé de l'espagnol *yerva*, poison.

Mode de préparation : On épuise l'extrait alcoolique de la racine à plusieurs reprises par de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique. On mêle les liquides ensemble, et on les traite par du carbonate sodique, exempt d'acide sulfurique : le précipité est un mélange de vératrine et de yervine ; on le lave à l'eau, on le dissout dans l'alcool, et on décolore la solution par du charbon : après avoir évaporé une partie de l'alcool, il se dépose, par le refroidissement, une matière cristalline. On en exprime l'alcool, qui se charge principalement de la vératrine ; on humecte le résidu d'alcool, et on l'exprime de nouveau pour avoir la nouvelle base assez pure. Les solutions alcooliques renferment les deux bases, que l'on sépare l'une de l'autre par le procédé suivant : On évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on fait bouillir le résidu avec de l'acide

(1) Voyez : *La yervine, nouvelle base végétale*, par E. Simon. (Annales de Poggendorff, t. XLI, p. 566.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

sulfurique étendu, pour le dissoudre ; par le refroidissement de la liqueur, la yervine se dépose à l'état de sulfate. Si tout ne s'est pas dissous, on verse la liqueur refroidie sur la partie non dissoute, et on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne reste plus rien à dissoudre. Le sel vératrique reste dans la liqueur. En traitant le sulfate yervique par une solution bouillante de carbonate sodique, la yervine se précipite : on la dissout dans l'alcool bouillant, pour la faire cristalliser.

Will a étudié la composition et la propriété de la yervine. La yervine cristallisée perd de l'eau à la chaleur, et fond en un liquide clair, qui supporte + 190° sans s'altérer. Mais à + 200°, elle commence à brunir et à se décomposer. Chauffée à l'air libre, elle s'enflamme, et brûle avec une flamme éclairante fuligineuse, sans résidu. Soluble dans l'alcool, elle est presque insoluble dans l'eau. Les alcalis la précipitent en flocons de sa dissolution dans les acides.

La composition de la yervine a été déterminée d'après l'analyse tant de la base fondue que du sel double platinique. En voici le résultat :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	60	76,149
Hydrogène.	90	9,488
Nitrogène.	4	5,915
Oxygène.	5	8,448

Poids atomique : 5918,92. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{60}H^{84}N^2O^5 =$ *yer* Ak. La yervine cristallisée est $=$ *yer* $\dot{A}m + 3\dot{H}$; son poids atomique, 6368,84 ; et elle perd, par la fusion, 4 atomes ou 7,065 pour cent d'eau.

Les *sels yerviques* ont été peu étudiés. On reconnaît les chlorure, sulfate et nitrate yerviques, à ce que les solutions de ces sels sont précipitées par les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique. Ils sont solubles dans l'alcool. La yervine forme avec l'acide acétique un sel très-soluble, dont la solution donne avec le chlorure platinique un sel double à l'état de flocons jaunes, faciles à laver, et contenant 14,50 pour cent de platine.

On n'a pas cherché à savoir si la yervine exerce sur l'économie animale la même action que la vératrine.

COLCHICINE (1).

Ce corps fut, en 1819, découvert par *Pelletier* et *Caventou;* mais ces chimistes le regardèrent comme identique avec la vératrine. Ce n'est qu'en 1833 que *Geiger* et *Hess* firent voir qu'il doit être rangé parmi les alcaloïdes. Il existe dans le *colchicum autumnale.*

Pour le préparer, *Geiger* prescrit de réduire la semence de cette plante en poudre, de la traiter à chaud par un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, et de mêler ensuite la liqueur acide avec de l'hydrate calcique, pour en éliminer l'excès d'acide sulfurique. On filtre la liqueur, et, après l'avoir débarrassée de la chaux en excès à l'aide d'une très-petite quantité d'acide sulfurique, on en sépare l'alcool par la distillation. Le résidu est mêlé avec un excès de carbonate potassique, et le magma est jeté sur un filtre épais, comprimé entre plusieurs doubles de papier à filtrer récent, séché et épuisé par l'alcool anhydre : la solution est décolorée par le charbon de lessive de sang, et évaporée à une chaleur très-douce. Si la colchicine n'est pas encore décolorée, il faut la redissoudre dans l'alcool anhydre, pour la traiter de nouveau par le charbon de lessive de sang. On peut aussi la décolorer en la dissolvant dans de l'acide sulfurique dilué, la précipitant de la solution par un excès d'hydrate calcique, et l'extrayant au moyen de l'éther. La solution de colchicine, incolore dans l'alcool, est mêlée avec une petite quantité d'eau, et abandonnée à l'évaporation spontanée, pendant laquelle elle cristallise. La colchicine est tellement soluble dans l'eau, qu'on doit éviter de la précipiter d'une solution aqueuse par un alcali, parce qu'elle reste dans la liqueur, si celle-ci contient beaucoup d'eau.

On peut suivre le même procédé pour extraire la colchicine tant des fleurs récemment cueillies que des racines fraîches déterrées en juillet.

(1) Voyez : *Examen chimique de plusieurs végétaux de la famille des colchicacées,* etc., par Pelletier et Caventou. (Annales de chimie et de physique, t. XIV, p. 69.)

Sur quelques nouveaux alcalis organiques, par L. Geiger. (Annales de Liebig, t. VII, p. 269.) En allemand.

(*Note du traducteur.*)

La colchicine cristallise, en prismes incolores ou en aiguilles, de la solution alcoolique étendue d'eau. Lorsqu'on évapore sa solution dans l'alcool ou dans l'éther, elle reste sous la forme d'une substance translucide, semblable à un vernis. Elle a une saveur amère et âcre, mais non brûlante comme la vératrine. Elle est sans odeur, et elle n'excite pas l'éternument. Bien qu'elle ne soit douée que d'une faible réaction alcaline, elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. Elle entre en fusion à une douce chaleur, n'est pas volatile, brûle avec une flamme claire, et laisse un charbon difficile à incinérer. Elle se dissout assez facilement dans l'eau, ce qui la distingue de la vératrine. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément. Sa solution dans l'eau se trouble et se colore en brun de kermès, au moyen de la teinture d'iode; elle donne un précipité jaune avec le chlorure platinique, et un précipité blanc avec l'infusion de noix de galle. L'acide sulfurique concentré colore la colchicine en jaune brun, et l'acide nitrique en violet foncé ou en bleu, couleur qui tourne rapidement au vert d'olive et au jaune. Sa composition n'est pas encore connue. Il paraît que l'atome de colchicine n'est pas très-pesant.

La colchicine donne avec les acides des sels neutres qui ont une saveur amère et âcre. Quelques-uns de ces sels, par exemple le sulfate, s'obtiennent en cristaux. L'eau et l'alcool les dissolvent facilement. Les sels colchiques dissous se comportent avec la teinture d'iode et l'infusion de noix de galle, comme la solution de la base dans l'eau; mais le chlorure platinique n'est pas troublé par les sels. Les alcalis ne troublent point les solutions diluées des sels colchiciques.

A petite dose, la colchicine et ses sels produisent à la fois des vomissements et des dévoiements; à grande dose, ils occasionnent la mort. La colchicine est un bon remède contre la goutte; c'est ce qui explique l'usage qu'on fait du *colchicum autumnale*.

Delphine (1).

Cet alcali a été découvert, en 1820, simultanément par *Lassaigne* et *Feneulle* en France, et par *Brandes* en Allemagne. On le

(1) Voyez : *Lettre à M. Gay-Lussac sur un nouvel alcali végétal découvert* par Lassaigne et Feneulle. (Annales de chimie et de physique, t. IX, p. 188.)

trouve à l'état de malate dans les graines de staphisaigre (*delphinium staphisagria*).

L'extraction est facile. On fait digérer les graines avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, on précipite la liqueur acide par un alcali ou par de la magnésie, et on fait bouillir le précipité lavé et séché avec de l'alcool, qui dissout la delphine. Pour la décolorer complétement, il suffit de la faire bouillir à l'état de sel avec du charbon animal, et de la précipiter avec de l'ammoniaque caustique, cas dans lequel elle prend la forme d'une gelée semblable à celle de l'alumine récemment précipitée. Obtenue par l'évaporation de la dissolution alcoolique, elle ressemble à une poudre cristalline, qui devient opaque par la dessiccation. Le précipité gélatineux sec forme une poudre blanche douée d'une saveur amère désagréable, et de la propriété de bleuir légèrement le papier de tournesol rougi ; il fond aussi facilement que de la cire, et donne, après la solidification, une masse résiniforme. Il paraît que la delphine se volatilise en petite quantité dans la vapeur d'eau ; car *Brandes* en trouva dans de l'eau distillée sur des graines de staphisaigre. Elle est presque insoluble dans l'eau, à laquelle elle communique cependant la saveur qui lui est propre ; l'alcool et l'éther, au contraire, la dissolvent facilement ; et, en laissant refroidir les dissolutions saturées bouillantes, la delphine se dépose en flocons. Elle se dissout dans les huiles grasses et volatiles.

Le procédé suivant, imaginé par *Couërbe*, fournit de la delphine plus pure que celui qui vient d'être décrit ; et il est probable que la delphine obtenue par le procédé de *Couërbe* a, pour cette raison, des propriétés différentes de celles du même corps préparé d'après l'autre méthode. On pile la semence pour la réduire en pâte, et on l'épuise par l'alcool bouillant, qu'on soumet ensuite à la distillation. Il faut rejeter la semence noire,

Analyse de la staphisaigre, par Lassaigne et Feneulle. (Annales de chimie et de physique, t. XII, p. 358.)

Sur la delphine, nouvel alcaloïde, par Brandes. (Journal de Schweigger, t. XXV, p. 369.)

Note sur la delphine et la solanine, par O. Henry. (Journal de pharmacie, t. XVIII, p. 661.)

Recherches chimiques sur quelques substances d'origine organique, par Couërbe. (Annales de chimie et de physique, t. LII, p. 352.)

(*Note du traducteur.*)

qui ne contient que peu de delphine. La semence grise en fournit le plus. La distillation fournit un extrait d'un rouge noirâtre, de nature grasse et très-âcre. On le fait bouillir avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus sensiblement, ou mieux, jusqu'à ce qu'un alcali minéral, versé dans la liqueur, ne donne aucun précipité. Par ce moyen, on enlève toute la delphine à l'état de sulfate impur, et on sépare une grande quantité de graisse, qu'on abandonne. En versant une solution de potasse ou d'ammoniaque dans le sulfate delphique impur, on en précipite cette base. On la traite par l'alcool bouillant et le noir animal. On filtre la liqueur, et on l'évapore pour obtenir la delphine. A cet état, elle n'est pas encore tout à fait pure. Une livre de staphisaigre peut donner 55 à 60 grains de delphine brute. Pour la purifier, on la fait dissoudre dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on filtre la dissolution, et l'on y verse goutte à goutte de l'acide nitrique, étendu de la moitié de son poids d'eau. On en précipite ainsi une matière résineuse rousse ou noire, et le liquide devenu très-acide perd toute couleur. On ajoute de l'acide jusqu'à cessation de précipité. Il faut que le sulfate soit étendu d'eau en quantité assez grande; sans quoi la résine, en se précipitant, entraînerait de la delphine. On laisse alors le tout en repos pendant 24 heures. Au bout de ce temps, la matière résinoïde s'est tassée au fond du verre. On décante le liquide, et on décompose le sulfate delphique qu'il contient, au moyen de la potasse étendue. Le précipité est repris par l'alcool anhydre; la solution étant filtrée et distillée, on obtient une matière d'apparence résineuse, légèrement jaunâtre. On la traite par l'eau distillée bouillante, pour en séparer un peu de nitre. On la reprend enfin par l'éther, qui dissout la delphine pure, qu'on en retire par l'évaporation. Le résidu insoluble dans l'éther est un corps différent, que *Couerbe* appelle *staphisain*.

La delphine obtenue par ce procédé est légèrement jaunâtre, résineuse; mais elle donne une poudre presque blanche. Sa saveur est insupportable par son âcreté, qui prend à la gorge et qui persiste longtemps. Elle ne cristallise pas. Elle entre en fusion à + 120°. Une température plus élevée la décompose. Le chlore, à la température ordinaire, n'agit pas sur elle; mais, à + 150 ou 160°, il l'attaque vivement, la colore en vert, puis en brun foncé, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Dans les altérations pro-

duites par le chlore, il n'y aurait que le contenu en hydrogène qui changerait, et les quantités relatives du carbone et du nitrogène resteraient les mêmes. La masse brune contient trois substances, dans lesquelles le rapport du nitrogène au carbone est le même, puisqu'elles donnent 1 volume de gaz nitrogène sur 15 volumes de gaz acide carbonique.

Couërbe analysa la delphine purifiée d'après sa méthode, et la trouva composée de 76,69 pour cent de carbone, 8,89 d'hydrogène, 5,93 de nitrogène et 7,49 d'oxygène. De là, il déduisit (d'après les anciens poids atomiques) la formule : $C^{27} H^{36} N^{2} O^{2}$. D'après les atomes corrigés des éléments, le poids atomique est : 2640,42. *Couërbe* trouva, en outre, que 27,1 parties de delphine absorbent 4,8 parties de gaz acide carbonique, ce qui représente un poids atomique de 2575. Mais il n'est pas certain que cette donnée soit exacte.

La delphine forme avec les acides des sels neutres, qu'on peut amener à cristalliser, et dont la saveur est amère et âcre. Du reste, ces sels ne sont pas assez connus pour qu'on puisse décrire les propriétés particulières de chacun d'eux. *Feneulle* annonce que la delphine forme des sels basiques, neutres et acides. Ainsi il a trouvé qu'elle produit avec l'acide sulfurique un sel neutre, dans lequel 100 parties de delphine sont saturées par 3,116 parties d'acide sulfurique, et un sel basique contenant moitié moins d'acide.

Le *chlorure delphique* est déliquescent. Le *sulfate* et l'*acétate* forment, après l'évaporation, des masses gommeuses, dures et translucides. Le *nitrate* jaunit pendant l'évaporation, et donne une masse saline déliquescente ; l'*oxalate* forme des lamelles blanches.

Le *staphisain* est un corps solide, non cristallin, légèrement jaunâtre. Il n'entre en fusion qu'à + 200°. L'eau en dissout quelques millièmes, et acquiert une saveur âcre. On ne sait pas s'il réagit à la manière des alcalis. Il se dissout dans les acides sans les neutraliser. L'acide nitrique, sous l'influence de la chaleur, le transforme en une résine amère acide. Le chlore, à + 150°, l'altère, et lui enlève sa saveur âcre.

Émétine (1).

Cette base salifiable a été découverte, en 1817, par *Pelletier* et *Magendie*, dans la racine d'ipécacuanha. Cet alcali se rencontre dans les différentes espèces de racines qu'on trouve chez les droguistes sous le nom d'ipécacuanha, et qui proviennent du *cephælis emetica*, *callicocca ipecacuanha*, et *viola emetica*.

Pelletier extrait l'émétine par le procédé suivant: La racine, réduite en poudre, est traitée par l'éther, qui dissout une graisse douée d'odeur; puis par l'alcool bouillant. Cette dernière dissolution est filtrée, mêlée avec un peu d'eau; et la liqueur, concentrée par la distillation d'une portion de l'alcool, est séparée, par filtration, d'un corps gras qui s'est déposé; après quoi on la fait bouillir avec de la magnésie, qui précipite l'émétine. Le précipité est lavé avec de l'eau froide, séché et traité par l'alcool; la dissolution alcoolique d'émétine donne par l'évaporation un produit légèrement coloré. On dissout l'émétine dans un acide, on la traite par le charbon animal, on filtre, et on précipite la dissolution; l'émétine ainsi obtenue est pure. Il est bon d'ajouter que lorsqu'on prépare l'émétine en grand pour l'usage des pharmacies, les eaux de lavage doivent être conservées et évaporées, parce qu'elles contiennent une certaine quantité d'émétine.

Cette méthode est susceptible d'une amélioration, qui consiste à supprimer l'emploi de l'éther et de l'alcool, et à traiter à chaud la racine par l'eau acidulée, comme on le fait pour préparer les alcalis précédents. J'ai fait cet essai: l'acide sulfurique étendu dissout l'émétine et l'amidon, qui perd ainsi sa consistance d'empois; l'émétine peut ensuite être précipitée par la magnésie. Mais je n'ai pas fait l'essai de manière à pouvoir déterminer laquelle des deux méthodes présente le plus d'avantage.

Suivant *Merck*, on purifie l'émétine de la manière suivante: On la dissout dans de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à saturation

(1) Voyez: *Recherches chimiques et physiologiques sur l'ipécacuanha*, par Pelletier et Magendie. (Annales de chimie et de physique, t. IV, p. 172.)

Sur l'ipécacuanha et l'émétine, par A. Buchner. (Repert. f. pharmacie, t. VII, p. 289.)

Préparation de l'émétine, par Flashoff. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. V, p. 306.)

(*Note du traducteur.*)

incomplète, et on mêle la solution avec du chlorure mercurique: l'émétine se précipite à l'état d'un sel double, qu'on lave bien à l'eau froide. Puis on dissout le précipité dans l'alcool, on précipite le mercure par du sulfure barytique, on filtre la liqueur, on enlève la baryte par de l'acide sulfurique, et on filtre de nouveau; on étend le liquide filtré de beaucoup d'eau, et on l'évapore pour éliminer l'alcool. Après le refroidissement, on précipite l'émétine par l'ammoniaque. Ainsi préparée, elle offre l'aspect d'une poudre blanche, qui ne s'altère pas à l'air. Cette méthode est peut-être trop compliquée: on pourrait très-bien séparer le mercure par du sulfide hydrique; on aurait alors une solution d'émétine dans l'acide chlorhydrique, d'où il est facile de chasser l'excès de sulfide hydrique à une douce chaleur.

L'émétine est rarement d'une blancheur parfaite; elle tire sur le fauve, et se colore encore davantage au contact de l'air. Elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi par les acides. Sa saveur est très-faible et amère; elle n'a point d'odeur. Elle se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude, jouit d'une grande fusibilité, et commence à se liquéfier à une température qui ne s'élève pas tout à fait jusqu'à + 50°. Elle est très-soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther et dans les huiles. Elle se combine avec les acides; cependant ses sels sont légèrement acides. Les sels émétiques sont tous incristallisables, et donnent, par l'évaporation, des masses gommeuses qui offrent quelquefois des traces de cristallisation. L'acide nitrique concentré transforme l'émétine d'abord en une substance jaune, résineuse, amère, puis en acide oxalique; avec de l'acide étendu, elle donne du nitrate. Elle forme des sels solubles avec les acides oxalique et tartrique; l'infusion de noix de galle et l'acide gallique la précipitent en blanc. Ses sels solubles ne sont pas précipités par le sousacétate plombique, ce qui prouve que l'émétine ne peut être précipitée par l'excès d'oxyde plombique contenu dans le sousacétate.

Pelletier et *Dumas* ont trouvé que l'émétine extraite de la racine du *cephælis emetica* est composée de 64,57 de carbone, 7,77 d'hydrogène, 4,30 de nitrogène, et 22,95 d'oxygène. De là, ils ont déduit la formule $C^{30} H^{46} N^{2} O^{8}$. Mais ce résultat n'a pu être contrôlé, car on n'est pas parvenu à déterminer la capacité de saturation de l'émétine.

Les *sels émétiques* n'ont guère été étudiés. Suivant *Liebig*, l'émétine produit des sels cristallisables. Leurs solutions sont précipitées par l'acide gallotannique, le biiodure et le rhodanure potassiques. Ils donnent des sels doubles, peu solubles, avec les chlorures mercurique, platinique et aurique. Mais ces sels doubles n'ont été ni décrits ni analysés. L'étude de l'émétine est donc encore à faire.

L'émétine tire son nom de ἐμέω, je vomis, choisi à cause de la propriété qu'elle possède à un si haut degré d'exciter des vomissements, quand on la prend à l'intérieur; $\frac{1}{16}$ de grain suffit quelquefois pour produire cet effet. L'action de l'ipécacuanha dépend donc entièrement de cet alcali. Probablement l'émétine, à l'état de sel, remplacera à l'avenir la racine, attendu que les sels émétiques sont plus faciles à prendre, et qu'en les employant on peut plus facilement déterminer l'effet qu'on veut produire. En France on a même déjà commencé à faire cette substitution; le *Codex medicamentarius* français parle, sous le nom d'*emetina*, d'une substance déliquescente qu'on obtient en épuisant par l'eau l'extrait alcoolique précédemment cité, saturant l'acide libre par un peu de carbonate magnésique, filtrant et évaporant à siccité. Cet extrait reçoit le nom d'*émétine colorée*.

Violine.

Il est démontré que plusieurs espèces de *viola* renferment de l'émétine. *Boullay* pense que la *viola odorata* contient, en outre, un alcaloïde particulier, très-semblable à l'émétine, et auquel il a donné le nom de *violine*. Pour l'obtenir, on traite l'extrait alcoolique de la plante par de l'éther, qui dissout une matière grasse et la chlorophylle; puis on fait bouillir le résidu avec de l'acide sulfurique étendu, et on traite la solution par de l'hydrate plombique : le précipité ainsi obtenu se compose de sulfate plombique et de violine; on le dessèche, et on le traite par l'alcool : après l'évaporation, la violine reste sous forme d'une poudre jaune pâle, qu'on lave à l'alcool pour la décolorer. Suivant *Boullay*, la violine diffère de l'émétine en ce qu'elle colore en vert le papier rouge de tournesol, au lieu de le bleuir, et en ce qu'elle est plus soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool que l'émétine. Elle ne se dissout pas dans l'éther ni dans les huiles. Elle est pré-

cipitée par une infusion de noix de galle. Elle excite, comme l'émétine, le vomissement. Peut-être trouvera-t-on, par de nouvelles recherches, que la violine est identique avec l'émétine.

Brandes dit avoir retiré du *chiococca racemosa* un alcaloïde particulier, qui a quelque ressemblance avec l'émétine. *De Santen* a essayé de démontrer que ce n'est que de l'émétine. Quoi qu'il en soit, la question reste indécise, tant qu'on ne connaîtra pas mieux les propriétés et la composition de l'émétine.

Solanine (1).

La solanine a été découverte, en 1821, par *Desfosses*, dans les baies de la morelle (*solanum nigrum*). Depuis, on en a aussi trouvé dans les baies du *solanum verbascifolium*, dans les tiges, les feuilles et les baies de la douce-amère (*solanum dulcamara*) et de la pomme de terre (*s. tuberosum*). On prépare la solanine en précipitant par l'ammoniaque caustique le suc filtré des baies mûres de morelle. Les baies qui ne sont pas mûres en donnent aussi, mais elle est salie par de la matière colorante verte, difficile à éliminer; on la dissout alors dans le vinaigre, on la sépare par filtration du dépôt vert, et on la précipite par l'ammoniaque. Le précipité ainsi obtenu est grisâtre; on le lave bien, on le sèche, et on le dissout dans l'alcool bouillant; par une lente évaporation, la solanine se dépose sous forme d'une poudre blanche, légèrement nacrée. D'après *Henry*, on obtient la solanine des tiges de

(1) Voyez: *Examen du principe narcotique de la morelle* (*solanum nigrum*), etc., par Desfosses. (Journal de pharmacie, t. VII, p. 414.)

Recherches analytiques sur les fruits du solanum mammosum, L., par Morin. (Journal de chimie médicale, t. I, p. 84.)

Note sur les baies du solanum verbascifolium, par Payen et Chevallier. (Journal de chimie médicale, t. I, p. 517.)

Manière de séparer avantageusement la solanine, par Peschier. (Journal de chimie médicale, t. III, p. 289.)

Sur la pseudosolanine, par Dœbereiner. (Journal de Schewegger, t. LXII, p. 99.)

Sur la solanine, par Otto. (Annales de Liebig, t. VII, p. 150.)

Préparation, propriétés, etc., de la solanine, par Otto. (Annales de Liebig, t. XXVI, p. 232.)

Sur la composition de la solanine, par Blanchet. (Annales de chimie et de physique, t. LIII, p. 414.)

Notice sur la solanine, par Winckler. (Repert. f. pharm., t. LXXVI, p. 384.)

(*Note du traducteur.*)

solanum dulcamara en pulvérisant ces tiges, et en épuisant la poudre par de l'alcool d'un poids spécifique de 0,865, auquel on a ajouté $\frac{1}{34}$ de son poids d'acide sulfurique. On sursature ensuite la liqueur d'hydrate calcique, on filtre, on sépare l'alcool par la distillation, on lave le résidu avec de l'eau, et on épuise la partie insoluble dans l'eau par de l'acide sulfurique dilué; en mêlant ensuite la liqueur avec un alcali, on en précipite la solanine sous la forme d'une substance gélatineuse, qu'on lave à l'eau froide pour la dissoudre dans l'alcool et la décolorer par le noir animal, s'il y a lieu. En évaporant la solution alcoolique, on obtient la solanine pure.

Otto a montré que les germes que les pommes de terre poussent en hiver et au printemps dans les caves humides renferment beaucoup de solanine. C'est la matière la moins coûteuse pour préparer cet alcaloïde. Voici le procédé d'extraction prescrit par *Wackenroder:* On coupe les germes en petits morceaux, qu'on divise en 3, 4 ou plusieurs tas; puis on les introduit dans une capsule de porcelaine, et on y verse, de manière à les couvrir, de l'eau fortement acidulée d'acide sulfurique. *Baumann* y substitue avec avantage l'acide chlorhydrique. Pour que ces germes n'occupent pas un trop grand espace, on y place quelques pierres siliceuses ou des poids de plomb. Après 12 à 18 heures de macération à froid, on décante la liqueur, et on exprime les germes avec la main. On verse la liqueur sur le second tas de germes qu'on traite de même, et ainsi de suite pour les autres tas. La dernière liqueur obtenue a d'ordinaire une teinte brunâtre; on l'abandonne quelques jours au repos, jusqu'à ce qu'elle se soit clarifiée; puis on la filtre à travers une chausse, sur laquelle on laisse à la fin dégoutter le dépôt.

Cela fait, on mêle le liquide avec de petites portions successives d'hydrate calcique, et on l'agite convenablement jusqu'à ce qu'il commence à présenter une réaction alcaline. Si l'on s'est servi d'acide sulfurique, on obtient une masse volumineuse de gypse, dont la plus grande partie reste mêlée à de la solanine précipitée. Ceci n'a pas lieu, si l'on emploie l'acide chlorhydrique : le liquide se colore en bleu par suite d'une certaine quantité d'acide tannique qui s'est dissous, et cette couleur passe bientôt au vert et au brun. On y laisse pendant 24 heures le précipité calcique, qui prend d'ordinaire une teinte jaunâtre. On le jette ensuite sur une

toile, on le lave et on le sèche à une douce chaleur. Puis on le fait bouillir par des portions successives d'alcool de 0,48, qu'on filtre aussi promptement que possible; et, malgré toute la diligence qu'on pourrait mettre à filtrer l'alcool bouillant, il est difficile d'empêcher qu'une partie de la solanine ne reste sur le filtre sous forme de paillettes cristallines. Le dernier décoctum ne dépose rien par le refroidissement. On évapore ces solutions alcooliques jusqu'à un quart de leur volume : il se dépose, par refroidissement, une masse gélatineuse jaunâtre, semblable à de l'opodeldoch, et qui prend un aspect corné par la dessiccation. C'est de la solanine, dont la quantité dépasse celle qui se dépose à l'état cristallin pendant le refroidissement de l'alcool.

Dans ces circonstances, la solanine se partage en deux modifications isomériques, dont l'une, la [a]*solanine*, cristallise, tandis que l'autre, la [b]*solanine*, est amorphe, gélatineuse, et reste à l'état corné après la dessiccation. Ceci fut d'abord remarqué pour la solanine retirée des germes de pommes de terre. On avait cru d'abord que cet aspect dépend de la présence d'un corps étranger, que *Reutling* essaya de séparer en traitant la solanine cornée dans de l'acide chlorhydrique, et précipitant la solution par un grand excès d'ammoniaque caustique. *Wackenroder* conclut, des recherches qu'il avait entreprises à ce sujet, que la partie jaune cornéenne n'est pas la cause de l'état amorphe de la solanine ; car en dissolvant la partie cristallisable dans l'alcool bouillant jusqu'à saturation, on remarque qu'une portion se dépose, par le refroidissement, à l'état cristallin, tandis que la portion qui reste dans la liqueur refroidie présente, après la distillation du liquide, un aspect tout aussi amorphe, et devient comme une matière cornée après la dessiccation. D'un autre côté, la solanine amorphe dissoute dans un acide, précipitée par l'hydrate calcique et redissoute jusqu'à saturation dans de l'alcool bouillant, donne aussi, par le refroidissement, de la solanine cristallisée. Mais il importe ici de faire observer que, sans le traitement préalable avec l'acide chlorhydrique, la solanine cornéenne ne s'obtient pas à l'état cristallin par le simple refroidissement de la solution alcoolique bouillante. Ainsi, on peut à volonté faire passer la solanine d'un état isomérique à l'autre; et, suivant *Baumann*, en lavant la [b]solanine pure avec de l'ammoniaque caustique, on peut la changer en paillettes blanches nacrées de [a]solanine, faciles à séparer à l'aide du filtre.

Baumann a retiré la solanine, non-seulement des tiges et des feuilles de pommes de terre, mais des pommes de terre elles-mêmes, soit dans le jus obtenu par l'ébullition, soit dans le dépôt. On en retira $\frac{1}{200000}$ de solanine. La plante verte en contenait $\frac{1}{1500}$. Nous devons à peu près tout ce que nous savons sur cet alcaloïde aux recherches de *Baumann*.

La solanine cristallise par le refroidissement d'une solution alcoolique. Vus sous le microscope, les cristaux offrent l'aspect de prismes aplatis, formant probablement un prisme droit rhomboïdal. Obtenue par voie de précipitation, elle est floconneuse, puis elle devient gélatineuse en se tassant, et d'un aspect corné après la dessiccation; c'est de l'hydrate solanique. La masse cornée, broyée et vue sous le microscope, se montre composée de fines aiguilles.

La solanine est incolore; desséchée, elle est inodore; humectée d'eau, elle prend une faible odeur, semblable à celle que présente l'eau dans laquelle on a fait bouillir des pommes de terre. Sa saveur est faiblement amère, nauséabonde, et cause dans le pharynx une sensation d'âcreté très-persistante, qui caractérise en même temps les sels solaniques. Elle ramène au bleu le papier de tournesol rouge, elle est sans action sur le papier de curcuma, et fond facilement en un liquide jaunâtre, en perdant un peu d'eau. A une chaleur plus forte, elle s'allume, et brûle sans résidu. A la distillation sèche, elle donne un liquide acide et une huile empyreumatique brune, en laissant un charbon noir brillant. Elle est peu soluble dans l'eau froide, dans l'alcool, dans l'éther et les huiles grasses. Elle se dissout, à une température élevée, dans l'alcool et les huiles grasses, et se dépose par le refroidissement.

La solanine est une assez forte base salifiable. Elle précipite les sels cuivriques en blanc bleuâtre, et le nitrate mercurique en blanc; ces précipités paraissent être des combinaisons particulières analogues à celles que ces sels forment avec l'ammoniaque. Elle ne précipite pas la solution du perchlorure platinique, et réduit l'argent et l'or, le premier dans une solution de nitrate, et le dernier dans une solution de chlorure.

Elle a été analysée par *Blanchet*, mais à une époque où l'on n'avait pas encore de méthode pour doser exactement le nitrogène, et déterminer le poids atomique d'un alcaloïde. Ce chimiste la trouva composée, en centièmes, de 62,11 de carbone, 8,92 hy-

drogène, 1,64 nitrogène, et 27,33 oxygène. D'après la quantité d'oxygène (qui probablement est trop peu élevée), il calcula la formule C^{84} H^{146} N^{2} O^{28}, ce qui donnerait un poids atomique énorme, savoir, 10700. La composition exacte de la solanine reste donc encore à déterminer. On peut l'exprimer par le symbole *sol* Ak.

Sels solaniques. La solanine donne, avec les acides étendus, des sels solubles, dont un très-petit nombre seulement cristallise. Leur saveur est amère, suivie d'un arrière-goût âcre, persistant. Leur solution est précipitée par les alcalis tant caustiques qu'alcalins. La solanine produit des sursels, laissant d'ordinaire des résidus gommeux, et qui paraissent avoir une tendance marquée à former des sels doubles avec plusieurs bases inorganiques. Les sels qu'elle donne avec les acides inorganiques sont insolubles après la saturation de l'acide; mais, après l'évaporation à siccité, ils laissent de la solanine amorphe; une grande partie du sel se dissout dans un excès d'acide étendu d'eau.

Chlorure solanique. Il est soluble et d'un aspect gommeux.

Chlorure platinico-solanique. La solution du sel précédent ne donne pas de précipité avec le chlorure platinico-sodique. Par l'évaporation à une douce chaleur, le mélange se réduit en une masse amorphe d'un blanc jaunâtre, où se déposent des cristaux de sel marin. Il est très-soluble dans l'alcool, même anhydre, et reste à l'état amorphe après l'évaporation spontanée.

Iodure solanique. Otto trouva qu'une solution de sel solanique neutre, mêlée avec de l'iodure potassique, dépose, au bout de quelques heures, une matière cristalline.

Biiodure solanique. Suivant *Baumann*, une solution alcoolique de solanine, mêlée d'un peu d'iode, laisse, après l'évaporation, une masse amorphe, rouge, vue en couches minces, inaltérable à l'air, et ne dégageant l'iode qu'à une température où la solanine commence à se carboniser. Elle est insoluble dans l'eau, et un peu soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses.

Le *cyanure solanique* s'obtient en dissolvant la solanine dans l'acide cyanhydrique. Il se réduit, par la dessiccation, en une matière gommeuse qui se brise par éclats rayonnés. Il ne s'en dissout plus alors qu'une partie dans l'eau, qui offre une réaction acide : l'ammoniaque en précipite la solanine, et le nitrate argentique un cyanure.

Le *cyanure ferroso-solanique* se précipite en flocons blancs, quand on verse goutte à goutte du cyanure ferroso-potassique dans un sel solanique.

Sulfate solanique. L'acide sulfurique, complétement saturé de solanine, donne, par l'évaporation, une matière cristalline, grenue, soluble dans l'eau. La solution se trouble par l'ébullition, et donne, filtrée et évaporée, un sursel gommeux.

Nitrate solanique. Il ne peut exister qu'en solution étendue. Complétement neutre et évaporé doucement jusqu'à un certain degré, il se décompose en jaunissant, exhalant une odeur acide, et déposant des gouttelettes brunes huileuses, qui finissent par devenir jaunes. Il se dessèche enfin en une masse gommeuse qui, redissoute dans l'eau, ne laisse pas déceler trace de solanine.

Phosphate solanique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, cristalline, quand on mêle une solution de sulfate solanique avec du phosphate sodique.

Chromate solanique. Obtenu par double décomposition, il se précipite en aiguilles jaune foncé.

Oxalate solanique. C'est un sel peu soluble, cristallisable en lames. Il s'obtient même en traitant une solution de sulfate solanique par de l'acide oxalique.

Formiate solanique. C'est une matière gommeuse qui se dissout partiellement dans l'eau. La partie dissoute est acide.

Acétate solanique. Il est gommeux et très-soluble.

Tartrate solanique. C'est une masse gommeuse, incolore, peu ou incomplétement soluble dans l'eau. La solution a une réaction acide. Une solution de sulfate solanique donne, avec l'acide tartrique, un précipité insoluble.

L'*uvate solanique* ressemble au sel précédent; mais l'eau dissout une plus grande quantité du sel sec.

Le *malate solanique* est gommeux, et complétement soluble dans l'eau.

Le *citrate solanique* est gommeux, et complétement insoluble dans l'eau après la dessiccation.

Le *succinate solanique* cristallise en un tissu d'aiguilles déliées, incolores. Il est très-soluble dans l'eau.

Le *benzoate solanique* est gommeux; après la dessiccation il est peu soluble, et la partie dissoute est acide. Il se décompose dans l'alcool : la solanine cristallise d'abord, puis l'acide benzoïque.

Le *gallate solanique* est amorphe; la solution aqueuse du sel sec offre une réaction acide.

Le *gallotannate solanique* se précipite à l'état floconneux ; mais il se dissout quand on chauffe la liqueur, et, par le refroidissement, il cristallise en faisceaux d'aiguilles jaunes, qui se dissolvent peu dans l'eau froide, mais complétement dans l'eau bouillante.

Relativement à la tendance qu'a la solanine de former des sels doubles, *Baumann* dit que le sulfate solanique donne des précipités blancs, pulvérulents dans les solutions de sulfate ou nitrate potassique, d'alun, de sulfate sodique, de sel ammoniac et de sulfate magnésique.

Les *transformations de la solanine* ont été peu étudiées. L'*acide sulfurique concentré* la colore instantanément en rouge orange, couleur qui passe ensuite au violet et au brun. L'*acide nitrique* de 1,12 densité la dissout ; la liqueur ne tarde pas à jaunir et à se troubler. Traitée par l'*hydrate potassique*, elle dégage de l'ammoniaque à la distillation.

La solanine excite le vomissement, et exerce, à forte dose, une action vénéneuse. Mais les expériences qu'on a faites à ce sujet laissent encore beaucoup à désirer. Les ruminants, nourris avec le résidu des pommes de terre germées ayant servi à la fabrication de l'eau-de-vie, éprouvent des paralysies aux extrémités postérieures. Le *solanum dulcamara* doit sans doute son action médicale à la solanine qu'il contient.

Corydaline (1).

Cet alcali existe dans la racine du corydalis (*corydalis bulbosa et c. fabacea*), où il a été découvert par *Wackenroder* en 1826. Pour l'extraire, on réduit la racine en poudre grossière, et on la fait macérer dans l'eau pendant quelques jours; on obtient ainsi une infusion rouge foncé, qui rougit le papier de tournesol. On la filtre, et on la mêle avec assez d'alcali pour la rendre légèrement

(1) Voyez : *Recherches sur la corydaline*, par Peschier. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XVII, p. 80.)

Sur la composition de l'impératorine et de la corydaline, par Fr. Dœbereiner. (Nouvelles archives de Brandes, t. XIII, p. 62.)

(*Note du traducteur.*)

alcaline. Il se forme un abondant précipité gris, que l'on verse sur un filtre. La racine restante est soumise à une nouvelle macération dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, qui dissout une nouvelle quantité de corydaline, que l'on précipite par de l'alcali, mais qu'on ne mêle pas avec le précipité obtenu en premier lieu, parce qu'elle est plus difficile à purifier. On sèche le précipité, et on le fait bouillir avec de l'alcool, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus rien; après quoi on sépare la plus grande partie de l'alcool par la distillation. Quelquefois la liqueur qui reste laisse déposer, pendant le refroidissement, un peu de corydaline en cristaux. On évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on verse sur le résidu de l'acide sulfurique très-étendu, qui dissout la corydaline et laisse de la résine verte. On précipite la dissolution par un alcali, en ayant soin de séparer la masse foncée, qui est précipitée par les premières portions d'alcali qu'on ajoute à la liqueur, et qui est encore de la résine verte; les alcalis précipitent ensuite de la liqueur filtrée de la corydaline incolore, qui prend cependant une teinte grisâtre pendant le lavage.

Winckler prépare la corydaline de la manière suivante : On réduit la racine fraîche du *corydalis tuberosa* en bouillie qu'on exprime; le suc est coagulé par la chaleur, filtré, mêlé avec une solution d'acétate plombique neutre, jusqu'à ce qu'il ne s'opère plus de précipité; on filtre la liqueur, on en précipite l'excès de sel plombique par de l'acide sulfurique; on la filtre de nouveau, et on la précipite par l'ammoniaque; on lave le précipité, on le fait sécher, on le dissout dans 12 à 16 parties d'alcool de 80 centièmes; la solution est traitée par le noir animal, filtrée à chaud, et évaporée à une douce chaleur. Pendant l'évaporation, la corydaline se prend en une poudre cristalline. L'addition d'une suffisante quantité d'eau précipite la corydaline à l'état pulvérulent.

A l'état sec, elle est sous forme de grumeaux légers, incohérents, d'un blanc sale ou de couleur grisâtre, qui tachent fortement les doigts. La corydaline est inodore, presque insipide, très-soluble dans l'alcool, et d'autant plus qu'elle est mieux purgée d'eau. La dissolution est jaune verdâtre; saturée de corydaline à la température de l'ébullition, elle donne par le refroidissement des cristaux prismatiques, longs d'une ligne, incolores; par l'évaporation spontanée, la corydaline cristallise en écailles fines. Cette dissolution exerce sensiblement des réactions alcalines sur les infusions

de tournesol, de chou rouge et de roses. Exposée à l'action directe de la lumière solaire, la corydaline devient plus foncée et prend une teinte jaune verdâtre ; et ce changement s'opère plus facilement quand elle est à l'état pulvérulent que quand elle est cristallisée. Elle entre en fusion au-dessous de + 100°, en donnant une masse translucide en couches minces, et douée d'une cassure cristalline. A une température un peu plus élevée, elle brunit facilement, donne de l'eau et de l'ammoniaque, puis se prend en une masse brune, translucide. La couleur jaune verdâtre que prend cet alcali en fondant paraît appartenir à son état de liquidité ; car ses dissolutions dans l'éther et dans l'alcool ont la même couleur, quoiqu'elles donnent des cristaux incolores. La corydaline est très-peu soluble dans l'eau ; mais il est facile de la mettre en suspension dans ce liquide en remuant le mélange. Bouillie avec de l'eau, elle fond et s'élève sous forme de gouttes jaunes verdâtres, qui viennent nager à la surface du liquide. Pendant le refroidissement l'eau se trouble, parce qu'une partie de la corydaline se dépose. L'éther dissout facilement la corydaline. Les alcalis caustiques en dissolvent plus que de l'eau, et cette dissolution est jaune verdâtre ; il faut donc se garder de mettre un grand excès d'alcali, lorsqu'on précipite cette base de sa dissolution dans un acide.

La corydaline a été analysée par *Dœbereiner jeune*, qui l'a trouvée composée de 63,044 pour cent de carbone, 6,8344 hydrogène, 4,3220 nitrogène, et 25,7992 oxygène.

La corydaline forme, avec les *acides*, des sels très-amers.

Le *chlorure* est un sel incristallisable. D'après *Winckler*, la solution de ce sel donne, avec le chlorure mercurique, un précipité volumineux qui est un sel double. On connaît deux degrés de saturation du *sulfate* corydalique, dont l'un, obtenu en faisant digérer l'acide avec un excès de base, est cristallin ; la liqueur dépose pendant l'évaporation le sel cristallin, qui est ensuite peu soluble dans l'eau. Si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique à une dissolution alcoolique de corydaline, de manière cependant à ne pas sursaturer la base, et qu'on évapore la liqueur, on obtient d'abord le sel cristallin ; ensuite l'eau mère desséchée donne une masse translucide, jaune verdâtre, gommeuse, fendillée, inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau. Elle rougit le papier de tournesol. Un excès d'acide sulfurique concentré décompose la base. L'acide *nitrique* détruit la corydaline, et lui donne une teinte rouge ou

rouge de sang quand la liqueur est concentrée : cette réaction est si sensible, que l'acide nitrique, chauffé avec un liquide contenant de la corydaline, y décèle les plus petites quantités de cette base. L'acide *acétique* se combine moins facilement que les acides minéraux avec la corydaline, et forme avec elle un sel cristallisé, très-soluble dans l'eau. La corydaline est précipitée par l'infusion de noix de galle, qui est un réactif excellent pour découvrir la présence de cette base.

Curarine (1).

Cette base végétale a été découverte par *Boussingault* et *Roulin*, dans une matière dont les Indiens de l'Amérique méridionale se servent pour empoisonner les flèches qu'ils emploient à la chasse. Cette matière est appelée *curara* ou *urari*. Au rapport de *Humboldt*, on la prépare en traitant par l'eau une espèce de liane appartenant à la famille naturelle des strychnées, et qu'on connaît dans le pays sous le nom de *mava cure*, et mêlant l'extrait aqueux, pour lui donner de la consistance, avec l'extrait gommeux d'une autre plante. La curara, introduite dans une plaie, tue, dans l'espace de deux à dix minutes, mais elle peut être avalée sans suites funestes.

Les expériences de *Boussingault* et *Roulin* ont été répétées et confirmées par *Pelletier* et *Petroz*.

Pour obtenir la curarine, on pulvérise le curara, et on fait bouillir la poudre avec de l'alcool. La liqueur alcoolique est mêlée avec un peu d'eau, et l'alcool est distillé. Le résidu aqueux est séparé par décantation du dépôt résiniforme qui s'est formé, décoloré par le charbon animal, et précipité par l'infusion de noix de galle. Le précipité, qui est jaune et amer, consiste en une combinaison de tannin et de curarine. On le lave, on le mêle avec

(1) Voyez : *Examen chimique du curare, poison des Indiens de l'Orénoque*, par Roulin et Boussingault. (Annales de chimie et de physique, t. XXXIX, p. 24.)

Extrait de la relation de M. de Humboldt concernant le curare. (Annales de chimie et de physique, t. XXXIX, p. 30.)

Examen chimique du curare, par J. Pelletier et Petroz. (Annales de chimie et de physique, t. XL, p. 213.)

(*Note du traducteur.*)

un peu d'eau, on le chauffe jusqu'à l'ébullition, et on y ajoute peu à peu des cristaux d'acide oxalique, jusqu'à ce qu'il soit dissous. La liqueur acide est traitée par la magnésie, qui se combine tant avec l'acide oxalique qu'avec le tannin. La curarine reste dans la dissolution; on évapore celle-ci, et on traite le résidu par l'alcool, qui laisse sans la dissoudre une petite quantité d'oxalate magnésique qui altérait la pureté de la curarine. La dissolution alcoolique est évaporée à l'aide de la chaleur, et desséchée dans le vide.

Pelletier et *Petroz* préparent la curarine par un autre procédé. Ils traitent l'extrait alcoolique par l'éther, pour le débarrasser de la graisse et de la résine, dissolvent le résidu dans l'eau, précipitent, par le sous-acétate plombique, les corps étrangers que l'on peut enlever par ce sel, et décomposent l'excès de sel plombique par le gaz sulfide hydrique. Ensuite ils mêlent le liquide filtré avec du charbon animal, pour le décolorer; ils le filtrent, ils l'évaporent, et ils chassent l'acide acétique en ajoutant au liquide de l'acide sulfurique étendu avec de l'alcool anhydre, et évaporant l'alcool; après quoi ils précipitent l'acide sulfurique par l'hydrate barytique, dont on précipite l'excès par l'acide carbonique; enfin ils évaporent la liqueur filtrée jusqu'à siccité.

Ainsi obtenue, la curarine forme une masse non cristalline, jaunâtre, cornée, qui n'est translucide qu'en couches minces. A l'air, elle tombe en déliquescence; sa saveur est très-amère. Soumise à l'action de la chaleur, elle se charbonne en répandant une odeur de corne brûlée; il est probable qu'en même temps il se sublime une petite quantité de curarine non décomposée. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool; mais elle est insoluble dans l'éther et dans l'huile de térébenthine. Elle bleuit le papier de tournesol rougi par un acide, et brunit celui de curcuma; elle forme, en s'unissant aux acides, des sels neutres, d'une saveur amère, parmi lesquels le chlorure, le sulfate et l'acétate, les seuls connus, sont incristallisables. De tous les réactifs essayés, le tannin est le seul qui précipite la curarine de ses dissolutions. Son action vénéneuse est plus violente que celle du curara, d'où elle est tirée.

Aconitine (1).

Cet alcaloïde se trouve dans plusieurs espèces d'*aconitum*, principalement dans l'*aconitum napellus*. Il a été découvert, en 1833, par *Hesse*. On l'extrait, soit du suc de la plante fraîche, soit des feuilles desséchées. On le retire du suc en traitant celui-ci, après la décoction et la filtration, par de l'hydrate calcique, agitant bien le mélange, et y ajoutant du carbonate potassique. On secoue ensuite le mélange, à plusieurs reprises, avec de l'éther, jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus de l'aconitine; et on distille l'éther. On peut aussi se procurer l'aconitine en traitant de la même manière l'extrait de cette plante récemment préparé.

Pour l'extraire des feuilles desséchées, on réduit celles-ci en poudre, on les épuise par de l'alcool; puis on traite l'extrait alcoolique par un mélange d'eau et d'acide sulfurique, jusqu'à ce que toute l'aconitine soit extraite; on filtre la liqueur, et on la précipite par un très-faible excès d'ammoniaque. On sépare le précipité par le filtre, et on enlève l'aconitine par l'éther. On décolore la solution éthérée par du charbon animal, et on la filtre; après l'évaporation de l'éther, l'aconitine reste pure.

L'aconitine cristallise avec difficulté en grains; elle forme d'ordinaire une masse d'un éclat vitré, transparente, incolore, sèche et fendillée. Elle est inodore, a une saveur amère, âcre, avec un arrière-goût grattant; mais son âcreté est beaucoup moins forte que celle de la plante mâchée, dont le goût acre appartient, selon *Geiger*, à une substance âcre et volatile qu'elle renferme. Introduite dans l'œil, elle dilate la pupille pour peu de temps. Elle fond aisément, n'est pas volatile, brûle avec une flamme fuligineuse et sans résidu, exerce une réaction alcaline très-marquée, est soluble dans 150 parties d'eau froide et dans 50 parties d'eau bouillante: cette dernière solution ne se trouble pas en refroidissant. L'alcool et l'éther la dissolvent facilement. La solution aqueuse donne,

(1) Voyez: *Sur le principe salin dans l'aconitum tauricum*, par J.-B. Trommsdorff. (Nouveau journal de Tromsdorff, t. VII, p. 21.)

Préparation de l'aconitine, par Morson. (Annales de Poggendorff, t. XLII, p. 175.)

Sur quelques nouveaux alcaloïdes vénéneux, par L. Geiger. (Annales de Liebig, t. VII, p. 269.)

(*Note du traducteur.*)

avec la teinture d'iode, un précipité couleur de kermès, et, avec le chlorure aurique, des flocons d'un blanc jaune qui se transforment en grains cristallins d'un jaune pâle. Cette solution n'est pas précipitée par le chlorure platinique, mais elle est fortement troublée par l'infusion de noix de galle. L'acide nitrique concentré dissout l'aconitine sans changer de couleur. Elle colore l'acide sulfurique concentré d'abord en jaunâtre, puis en rouge violet sale. On ne connaît pas sa composition.

L'aconitine neutralise parfaitement les acides; mais les sels aconitiques ne cristallisent pas; ils se dessèchent en masses gommeuses. Ils ont une saveur âcre et amère, agissent comme des poisons, et se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool. Il est probable qu'on les emploiera un jour en médecine. Aucun de ces sels n'a été étudié jusqu'ici.

Daturine (1).

La daturine se trouve dans le *datura stramonium*, où elle a été découverte par *Geiger* et *Hesse*, en 1832. A la vérité, on croyait déjà précédemment avoir découvert un alcaloïde dans le *datura;* mais on trouva plus tard que le prétendu alcaloïde n'était que du phosphate magnésico-ammonique.

La manière la plus facile de se procurer la daturine consiste à l'extraire de la semence de datura; à cet effet, on l'épure par de l'alcool de 0,84, on agite la solution avec de l'hydrate calcique, on filtre, on sature le liquide par un faible excès d'acide sulfurique, et on chasse l'alcool par la distillation. Après la distillation de l'alcool, il nage sur la liqueur une huile qu'on enlève; après quoi on traite la liqueur par un excès de carbonate potassique qui précipite la daturine en flocons, qu'on presse entre des feuilles de papier brouillard jusqu'à ce qu'il ne s'absorbe plus de liquide.

(1) Voyez : *Sur le phosphate magnésico-ammonique dans la stramoine*, etc. (Journal de Schweigger, t. XXVIII, p. 105.)

Analyse de la stramoine et découverte de la daturine, par Brandes. (Repert. f. pharm., t. VIII, p. 1-15.)

Sur la daturine, par Bley. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XXV, p. 229.)

Sur la daturine, par Sam. Simas. (Journal de pharmacie, t. XX, p. 101.)

Sur quelques nouveaux alcaloïdes vénéneux, par Geiger. (Annales de Liebig, t. VII, p. 269.)

(*Note du traducteur.*)

La daturine impure est ensuite séchée, puis dissoute, soit dans l'alcool anhydre, soit dans un mélange d'alcool et d'éther; la solution est filtrée, l'alcool retiré par la distillation, et le résidu dissous dans de l'acide sulfurique dilué; la liqueur est de nouveau filtrée, puis mêlée avec son poids d'alcool, et traitée par le noir animal jusqu'à complète décoloration. Après quoi on distille l'alcool, et, au moyen d'un excès de carbonate potassique, on sépare la daturine du sulfate daturique qui reste. Le précipité bien exprimé est séché, dissous dans 4 à 5 fois son poids d'alcool anhydre; et la solution filtrée, mêlée avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, est ensuite évaporée à une douce chaleur dans un vaisseau ouvert.

La daturine cristallise de la solution alcoolique étendue d'eau en un tissu de prismes incolores, très-brillants. Précipitée par un alcali, elle forme des flocons blancs qui se pelotonnent en grumeaux visqueux, semblables à de la cire. La daturine parfaitement pure est inodore; celle qui est impure exhale une odeur désagréable. Elle a une saveur amère, âcre, et analogue à celle du tabac. Portée sur l'œil, elle détermine une dilatation forte et permanente de la pupille, qui peut durer huit jours, et même davantage. Elle offre une réaction alcaline très-marquée, n'éprouve pas d'altération à l'air, fond, à une température de 100°, en une huile incolore qui surnage l'eau. A une température plus élevée, elle se sublime en nuages blancs, presque inodores; et si l'on chauffe avec précaution, on peut la sublimer presque sans résidu. Une température trop élevée la décompose tout de suite. Elle est peu soluble dans l'eau; elle exige 280 parties d'eau environ à la température ordinaire, et 72 à la chaleur de l'ébullition : la solution se trouble par le refroidissement, quoiqu'elle ne dépose rien. Par l'évaporation, la daturine reste sous la forme d'un enduit semblable à un vernis, dans lequel il se forme insensiblement des cristaux pendant l'exposition à l'air. Elle exige, pour se dissoudre, 3 parties d'alcool froid; après l'évaporation, elle reste à l'état vitreux. Elle se dissout dans 21 parties d'éther, après l'évaporation duquel elle reste sous la forme d'une masse transparente, qui se transforme peu à peu en cristaux. Sa solution aqueuse, mêlée avec de la teinture d'iode, donne un précipité d'un brun kermès; elle précipite l'infusion de noix de galle et le chlorure aurique en blanc, mais elle ne donne pas de précipité avec le chlorure plati-

nique. Les acides nitrique et sulfurique ne la colorent pas. On ne connaît encore ni sa composition ni son poids atomique.

La daturine neutralise les acides. Ses sels sont cristallisables, ont une saveur âcre et amère, se dissolvent dans l'alcool, et, en général, n'ont pas été étudiés. Le sulfate cristallise sous la forme d'aiguilles fines, groupées en étoiles, et sous celle de prismes doués d'un éclat satiné. Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air.

La daturine et ses sels sont vénéneux; il est probable qu'on leur trouvera des applications utiles en médecine.

Atropine (1).

Cet alcaloïde a été découvert, en 1833, simultanément par *Geiger* et *Hesse* d'une part, et par *Mein* de l'autre. Il existe dans toutes les parties de l'*atropa belladona*. On le trouve combiné, dans la plante, avec un acide particulier, qui ressemble à l'acide benzoïque en ce qu'il cristallise en aiguilles sublimables et peu solubles dans l'eau; ses sels ne donnent pas de précipités avec les sels ferriques. On l'a nommé *acide atropique*, mais sans l'avoir examiné autrement. Déjà auparavant on croyait avoir découvert, dans la belladone, un alcaloïde qu'on appelait atropine; mais on trouva plus tard, comme pour la daturine, que cette découverte n'était pas fondée.

Le meilleur moyen de préparer l'atropine consiste à épuiser les feuilles sèches de la plante par de l'eau bouillie, et à laisser refroidir la liqueur dans un flacon fermé, parce que l'atropine se décompose à l'air. En traitant la solution par de l'acide gallotannique, on obtient un précipité qu'on lave, et qu'on broie encore humide avec de l'hydrate potassique sec. En reprenant ce mélange par l'éther, on dissout l'atropine. On chasse la plus grande partie

(1) Voyez: *Préparation de l'atropine*, par Geiger et Hesse. (Annales de Liebig, t. V, p. 43.)
Sur la préparation de l'atropine, par Mein. (Annales de Liebig, t. VI, p. 67.)
Analyse de l'atropine, par Liebig. (Annales de Liebig, t. VII, p. 66.)
Sur l'atropine, par Brandes. (Annales de Liebig, t. I, p. 68.)
Observations sur l'atropine, par Tillay. (Journal de pharmacie, t. XIV, p. 658.)
Méthode de préparation de l'atropine, par Richter. (Journal de chimie pratique, t. XI, p. 29.)

(*Note du traducteur.*)

de l'éther par la distillation, et on abandonne le reste à l'évaporation spontanée.

Voici la méthode de *Mein*, corrigée par *Geiger*, pour extraire l'atropine de la racine de belladone : On épuise 24 parties de la racine par l'alcool à 90 centièmes dans l'appareil de *Robiquet*. La teinture étant filtrée, on y ajoute une partie de chaux éteinte, et on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures. La chaux s'unit aux acides végétaux avec lesquels l'atropine se trouve combinée, et la nouvelle combinaison se précipite avec d'autres substances contenues dans la liqueur, telles que résine, graisse, matière extractive, etc. Après avoir filtré la liqueur, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès. Il se précipite du sulfate calcique avec d'autres substances étrangères, ce qui oblige à filtrer de nouveau. On distille la liqueur à moitié, ou un peu plus ; on ajoute au résidu 6 à 8 parties d'eau, et on chauffe jusqu'à ce que tout l'alcool soit dégagé. On rapproche le liquide avec précaution jusqu'au tiers. L'atropine ayant, même à l'état de sel, une grande tendance à se décomposer dans ses dissolutions et à produire un corps très-soluble dans l'eau, il faut employer la moindre chaleur possible, tout en accélérant l'opération autant qu'on peut. Lorsque le liquide est refroidi, on y verse goutte à goutte, et en agitant sans interruption, une solution concentrée de carbonate potassique, jusqu'à ce que le liquide ne se trouble plus ; on laisse le mélange en repos pendant quelques heures. Il faut avoir soin de ne pas ajouter assez de carbonate potassique pour que la liqueur réagisse à la manière des alcalis. Le précipité qui se forme n'est pas de l'atropine, mais une substance résineuse qui communique à la solution une teinte bleuâtre, et qui résulte peut-être de la décomposition de l'atropine. Cette substance s'oppose toujours à la cristallisation de l'atropine. Au bout de quelque temps de repos, on filtre ou on décante les eaux mères avec précaution, et on y ajoute encore du carbonate potassique jusqu'à ce qu'elles ne se troublent plus. On abandonne le mélange à lui-même pendant 12 à 24 heures. Pendant ce temps, l'atropine cristallise. Dans cette opération, on emploie beaucoup plus de carbonate potassique qu'il n'en faut pour neutraliser l'acide du sel atropique. La raison en est que l'atropine est soluble dans la liqueur, mais que le carbonate potassique l'y rend beaucoup moins soluble, et la déplace pour ainsi

dire. Le sel marin, le sulfate sodique et d'autres sels très-solubles produisent le même effet, mais moins bien que le carbonate potassique. On sépare l'atropine précipitée des eaux mères par compression entre des feuilles de papier brouillard. L'atropine brute et humide perdrait beaucoup par le lavage à l'eau ; on la fait sécher, et on en forme une pâte avec de l'eau : on enlève cette eau par compression entre des doubles de papier, et on fait de nouveau sécher le résidu. On dissout celui-ci dans 5 fois son poids d'alcool, on filtre la solution, on l'agite avec un peu de noir animal, et on continue l'addition de ce noir jusqu'à ce qu'elle soit à peu près décolorée, après un intervalle de quelques heures. Une trop grande quantité de noir animal diminuerait le rendement en atropine. On filtre la liqueur, on en sépare la majeure partie de l'alcool par la distillation, et on évapore le résidu au moyen d'une douce chaleur, jusqu'à ce que tout l'alcool se soit dégagé. L'atropine, qui finit par cristalliser, est jetée sur un filtre et exprimée. On peut aussi s'y prendre de la manière suivante : Après avoir rapproché la solution alcoolique jusqu'à ce que la moitié de l'alcool ait passé, on ajoute au résidu refroidi 4 à 6 fois son volume d'eau, ou une quantité d'eau qui produise un trouble abondant, et on fait ensuite bouillir le mélange jusqu'à ce que le précipité se soit redissous. La liqueur abandonnée à elle-même dépose l'atropine en refroidissant. Voici encore une autre méthode : On mêle la solution alcoolique avec 6 fois son volume d'eau, qui rend la liqueur laiteuse. Après 12 à 24 heures, on trouve l'atropine en cristaux. Mais cette dernière méthode ne réussit pas toujours, parce qu'il reste beaucoup d'atropine dans la solution. Dans ce cas, il faut neutraliser l'atropine par de l'acide sulfurique, évaporer la liqueur, et précipiter la base au moyen du carbonate potassique. L'atropine qui reste dans les eaux mères alcalines, dans l'eau de lavage et dans le noir animal, s'extrait au moyen de l'éther qui la dissout. On sépare l'éther par la distillation, et, après avoir combiné l'atropine avec de l'acide sulfurique et dissous la combinaison dans l'eau, on traite la liqueur par le carbonate potassique, comme nous l'avons dit précédemment.

Richter prépare l'*atropine* de la manière suivante : On épuise la racine de belladone par de l'eau froide, on mêle la liqueur avec de la levure de bière, et on abandonne le mélange pendant trois jours à une température de + 20° à 25° ; la fermentation achevée,

on filtre la liqueur. Si elle se trouble par l'ébullition, on la filtre encore une fois, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance de miel. Puis on y verse (pour chaque livre de racines employées) 32 grammes d'ammoniaque et 16 grammes d'alcool de 0,833; on agite très-bien la masse dans un vase fermé, et on l'abandonne à elle-même pendant 24 heures. On distille la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait; on dissout cet extrait dans de l'alcool de 0,833, et on le mêle avec de l'ammoniaque extrêmement concentrée. On y ajoute ensuite de l'éther, qui précipite une matière visqueuse, extractiforme, que l'on sépare; puis, par la distillation, on chasse l'alcool et l'éther de la liqueur presque incolore. En traitant le résidu, qui est de l'atropate atropique, par de l'ammoniaque caustique, on dissout l'acide atropique, tandis que l'atropine reste insoluble. On la lave dans un peu d'eau ammoniaquée, on la dissout dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique, on décolore la solution par du charbon animal, et on précipite l'atropine par de l'ammoniaque caustique.

L'atropine est blanche, en prismes transparents, doués d'un éclat soyeux, quand elle cristallise dans des solutions chaudes concentrées. La solution dans l'alcool la fournit quelquefois en aiguilles fines, semblables au sulfate quinique. En faisant évaporer lentement sa solution dans l'éther, on l'obtient le plus souvent sous la forme d'une masse incolore, transparente et vitreuse. Elle dilate la pupille très-promptement et d'une manière durable. Elle est inodore, possède une amertume très-désagréable, avec un arrière-goût extrêmement âcre et presque métallique. A l'état impur, elle n'est pas cristallisée, a tantôt une couleur jaune, tantôt une couleur brune, est sèche ou molle et gluante, et exhale une odeur désagréable. Elle tombe au fond de l'eau, ne s'altère pas à l'air lorsqu'elle est sèche, réagit fortement à la manière des alcalis, fond à environ 100°, puis, si la chaleur augmente, se transforme en vapeurs qui se condensent partie sans décomposition, et partie avec décomposition. Chauffée à l'air, elle brûle avec une flamme d'un rouge clair peu fuligineuse, et laisse un charbon noir, facile à incinérer. 200 parties d'eau froide en dissolvent 1 d'atropine, mais il ne faut que 54 parties d'eau chaude pour opérer cette dissolution, sans que l'atropine cristallise par le refroidissement. A la faveur d'une ébullition prolongée, l'atropine se dissout dans 30 parties d'eau; mais la majeure partie se sépare de cette

dissolution en beaux cristaux par le refroidissement. A la température ordinaire, elle se dissout dans 1 $\frac{1}{2}$ partie d'alcool; à l'ébullition, elle y est soluble dans toute proportion. Par le refroidissement ou l'évaporation de la solution, une partie de l'atropine cristallise, et une autre partie forme de nouveau une masse incolore et gélatineuse, qui renferme de l'alcool combiné. L'atropine se dissout dans 25 parties d'éther froid et dans 6 parties d'éther bouillant; cette dernière solution se prend, dans un vaisseau clos, en une gelée limpide comme de l'eau. A l'air, l'éther s'évapore, et laisse l'atropine en partie cristallisée. L'atropine est très-facilement altérée, dans ses dissolutions, par l'influence de l'air.

La composition de l'atropine a été déterminée par *Liebig*. En voici le résultat :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	34	70,629		
Hydrogène. . .	46	7,938	Ammoniaque.	5,876
Nitrogène. . . .	2	4,841	Copule.. . . .	94,124
Oxygène.. . . .	6	16,592		

Poids atomique : 3618,18. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^{34}H^{40}O^6 =$ *atr* Ak. Ce poids atomique n'a pas été contrôlé par l'analyse d'un sel atropique.

Sels atropiques. L'atropine forme avec les acides des sels neutres, dont la plupart sont susceptibles de cristalliser. Tous ont le goût particulier, caractéristique de l'atropine. A l'état pur ils sont inodores. L'air ne les altère pas lorsqu'ils sont secs. La plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans un mélange d'alcool et d'éther, mais non dans l'éther pur. La solution d'un sel pur éprouve peu d'altération à la température ordinaire; mais si on la chauffe, l'atropine commence à se décomposer, la liqueur se colore, et le sel ammonique se sépare de l'oxyde organique décomposé. Une grande quantité de noir animal décompose l'atropine, ou l'enlève de ses sels dissous.

Le *chlorure atropique* cristallise en groupes d'aiguilles déliées, blanches, éclatantes, est inaltérable à l'air, et soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *chlorure platinico-atropique* se précipite, quand on mêle ensemble les chlorures platinique et atropique.

Le *chlorure aurico-atropique* se précipite de même en jaune citron ; mais il devient peu à peu cristallin.

Le *biiodure atropique* s'obtient à l'état de précipité brun kermès, quand on mêle un sel atropique avec de la teinture d'iode, ou mieux encore avec du biiodure potassique.

Le sulfate *atropique* cristallise de la même manière, a l'éclat du satin, est inaltérable et très-soluble.

Le *nitrate atropique* se dessèche en une masse incolore, translucide, sans indice de cristallisation, et s'humecte légèrement à l'air.

Le *tartrate atropique* se comporte de même.

L'*acétate atropique* cristallise en prismes éclatants groupés sous la forme d'étoiles, est inaltérable à l'air, et facile à dissoudre. Il perd de l'acide acétique, quand on fait évaporer sa solution.

Le *gallotannate atropique* est un précipité blanc, insoluble.

Transformations de l'atropine. 1. *Action de l'air.* L'atropine s'altère facilement au contact de l'air, en se changeant en une base odorante, très-soluble dans l'eau : nous la nommerons *tropine.*

Les solutions de l'atropine dans l'eau ou dans un mélange d'eau et d'alcool, qui déposent cette base en cristaux par le refroidissement, ne donnent plus de cristaux lorsqu'on les concentre par l'évaporation ; et si on laisse l'eau mère pendant longtemps en contact avec les cristaux, ceux-ci disparaissent insensiblement, la liqueur devient jaune, et donne, par l'évaporation, de l'atropine jaune, non cristallisée, douée d'une odeur vireuse, nauséabonde, agissant à la manière des alcalis énergiques, et soluble en toute proportion dans l'eau. Lorsqu'on précipite une solution concentrée d'atropine ainsi altérée, on obtient des cristaux d'atropine solide et un corps oléagineux, alcalin, qui provient de la décomposition de l'atropine, mais dont on ignore les propriétés et la composition.

2. *Action du chlore.* Une solution de sel atropique se colore en jaune par le chlore. L'atropine libre produit par là un sel soluble, semblable au chlorure atropique.

3. *Action des acides. a.* L'*acide sulfurique concentré* dissout l'atropine sans altérations, mais la solution chauffée se colore en rouge, puis noircit en dégageant du gaz acide sulfureux. *b.* L'*acide nitrique* dissout l'atropine en jaune pâle, qui passe au jaune orange ; après quoi la liqueur devient incolore. En la traitant par de l'acide

tannique, on obtient un précipité qui ne renferme plus d'atropine et n'agit plus sur la pupille.

4. En faisant digérer l'atropine par de l'*hydrate potassique*, on hâte la formation de la tropine ; après quoi il se dégage de l'ammoniaque, et la copule se change en une matière brune résinoïde.

L'atropine et ses sels exercent une action très-vénéneuse sur les corps vivants. Leur effet le plus digne d'attention consiste en ce qu'étant introduits dans l'œil, ils contractent l'iris et dilatent ainsi la pupille. Une goutte d'une solution contenant tout au plus $\frac{1}{1000}$ de grain d'atropine opère un élargissement de la pupille tellement considérable, qu'on n'aperçoit plus qu'à peine des indices de l'iris ; et cet état peut durer de 2 à 10 jours. Il est probable que l'atropine jouera à l'avenir un rôle important en médecine.

Hyoscyamine (1).

Cet alcaloïde a été découvert, en 1833, par *Geiger* et *Hesse*, dans la jusquiame (*hyoscyamus niger* et *hyoscyamus albus*).

La manière d'extraire l'hyoscyamine de la graine de jusquiame est littéralement la même que celle qui vient d'être indiquée pour l'atropine, si ce n'est qu'on ajoute deux centièmes d'acide sulfurique à l'alcool par lequel on opère l'extraction. Les deux méthodes ne commencent à différer que du moment où l'hyoscyamine, séparée par un excès de carbonate potassique, est libre dans le mélange. Alors on agite le mélange avec de l'éther qui s'empare de l'hyoscyamine, et on répète cette opération avec de l'éther récent, jusqu'à ce qu'il ne s'y dissolve plus d'hyoscyamine. L'analogie entre les deux méthodes tient à ce que les deux bases ont une tendance à peu près égale à se décomposer, dans leurs dissolutions, sous l'influence de la chaleur et de l'air : quant à la différence que nous venons de rapporter, elle tient à ce que l'hyos-

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur la jusquiame*, par R. Brandes. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. V, p. 35.)

Sur la substance vénéneuse de la jusquiame, par R. Brandes. (Annales de Liebig, t. I, p. 333.)

Préparation de l'hyoscyamine, par Bley. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XX, p. 157.)

Sur quelques nouveaux alcaloïdes vénéneux, p. L. Geiger. (Annales de Liebig, t. VII, p. 269.)

(*Note du traducteur.*)

cyamine est trop soluble dans l'eau pour qu'on puisse, sans trop de perte, la faire cristalliser ou la précipiter de ce dissolvant. L'éther est séparé par la distillation. Le résidu, composé d'hyoscyamine et d'autres substances extraites par l'éther, est mêlé avec de l'eau jusqu'à ce que le liquide n'occasionne plus de trouble ; après quoi on filtre la liqueur qui contient l'hyoscyamine, on y ajoute de l'alcool mêlé avec deux fois son volume d'éther, et on la traite par le noir animal jusqu'à ce qu'elle ait acquis la limpidité de l'eau. L'addition de l'alcool et de l'éther a pour objet d'empêcher la précipitation de l'hyoscyamine par le noir animal qui s'opérerait dans une solution au moyen de l'eau pure. On filtre la liqueur, on en dégage l'alcool et l'éther par la distillation à une douce chaleur, et on fait sécher le résidu dans le vide sur de l'acide sulfurique. S'il n'est pas encore incolore, on doit réitérer le traitement par le noir animal, ou bien dissoudre le résidu dans de l'acide sulfurique dilué, mêler la solution avec un volume d'alcool égal au sien, la décolorer par le noir animal, éliminer l'alcool par la distillation, mêler le résidu avec un excès de carbonate potassique, et extraire l'hyoscyamine du mélange au moyen de l'éther.

On obtient l'hyoscyamine au moyen du suc récemment exprimé de la plante, en coagulant ce suc par la chaleur, filtrant, neutralisant par la chaux, ajoutant du carbonate potassique, et traitant le mélange par l'éther. On peut aussi précipiter l'hyoscyamine à l'état de gallotannate, en traitant le suc limpide et bouilli par de l'acide gallotannique ; on décompose ensuite le précipité par l'hydrate calcique et l'éther, comme pour l'atropine. On peut soumettre la solution de l'extrait de cette plante au même procédé. La plante sèche, traitée de la même manière que la graine, ne donne qu'un faible produit.

L'hyoscyamine très-pure cristallise lentement en aiguilles incolores, transparentes, d'un éclat soyeux, groupées ou disposées en étoiles. Cependant on ne l'obtient souvent qu'à l'état d'une masse incolore, transparente, visqueuse et gluante. Les cristaux sont inodores, mais l'hyoscyamine impure et colorée exhale une odeur très-désagréable, analogue à celle du tabac. La saveur de l'hyoscyamine est âcre, désagréable, et semblable à celle du tabac. Elle n'éprouve pas d'altération de la part de l'air, et elle fond à une douce chaleur. Distillée avec précaution, elle se volatilise, et semble alors ne subir qu'une légère altération. Toutefois il s'en

décompose une partie dans cette opération, et il se dégage des vapeurs ammoniacales. Lorsqu'on la chauffe avec de l'eau, il s'en volatilise également une petite portion. A l'état parfaitement sec, elle ne réagit pas à la manière des alcalis, mais sa solution dans l'eau est fortement alcaline. Elle est assez facilement dissoute par l'eau; l'hyoscyamine impure se mêle en toute proportion avec ce liquide. Elle est également soluble dans l'alcool et l'éther. Ses solutions dans l'eau se décomposent, à l'air, à peu près comme les solutions aqueuses de l'atropine. Lorsqu'on la mêle avec de la potasse caustique, elle prend une couleur brune en dégageant de l'ammoniaque et en produisant une substance résineuse, qui n'a plus les propriétés de l'hyoscyamine. Les acides forts y exercent une action moins destructive. La solution aqueuse d'hyoscyamine, mêlée de teinture d'iode, prend la couleur du kermès. Elle donne un précipité blanc caséeux avec l'infusion de noix de galle, un précipité blanc jaunâtre avec le chlorure aurique, et pas de précipité avec le chlorure platinique. On ne connaît encore ni la composition ni le poids atomique de l'hyoscyamine.

Les sels d'hyoscyamine sont neutres. On doit évaporer leur solution dans le vide. Quelques-uns d'entre eux cristallisent et résistent à l'action de l'air : tel est, par exemple, le sulfate. Ils n'ont point d'odeur, mais ils donnent la même saveur que l'hyoscyamine, et sont solubles dans l'eau et l'alcool.

L'hyoscyamine et ses sels sont très-vénéneux. La moindre quantité portée sur l'œil détermine une expansion de la pupille, qui toutefois n'est pas aussi forte qu'avec l'atropine. Il serait utile qu'on en fît usage en médecine.

CHÉLINE ET CHÉLIDINE (1).

Ces deux alcaloïdes furent découverts simultanément, en 1837, par *Polex* et par *Probst*, dans le *chelidonium majus*. L'une de ces bases a la propriété de former des sels rouges ; c'est pourquoi

(1) *Description et préparation de quelques principes nouveaux retirés du chelidonium majus*, par Probst. (Annales de Liebig, t. XXIX, p. 113.)
Sur la chélidonine et la pyrrhopine, par Polex. (Nouvelles Archives, t. XVI, p. 77.)
Sur la sanguinarine, par Schiel. (Annales de Liebig, t. XLIII, p. 233.)

(*Note du traducteur.*)

Polex l'appela *pyrrhopine*, de πυῤῥός, rouge de feu, et *Probst*, *chélérythrine*, de ἐρυθρός, rouge : nous l'appellerons *chéline*. L'autre base reçut, d'un commun accord, le nom de *chélidonine :* nous la nommerons, par abréviation, *chélidine.* Ces bases existent aussi dans le *sanguinaria canadensis*, où *Dana* découvrit, en 1819, un alcaloïde qui forme des sels rouges, et qu'il appela *sanguinarine. Probst* essaya de démontrer, ce qui fut plus tard confirmé par *Schiel,* que la chéline est identique avec la sanguinarine. *Riegel* fit ensuite voir que la racine du *sanguinaria canadensis* renferme encore un autre alcaloïde qui donne des sels incolores, et qui, autant que les expériences faites à ce sujet permettent de le croire, n'est autre chose que de la chélidine. *Probst* trouva, plus tard, la chéline dans la racine du *glaucium luteum*, accompagnée, non pas de la chélidine, mais de deux autres alcaloïdes nouveaux.

Méthode de préparation prescrite par *Polex :* On fait bouillir une couple de fois la racine de la plante avec de l'alcool, on y ajoute de l'eau, et on distille. Quand le liquide est arrivé à un certain degré de concentration, on le déverse de dessus la masse résineuse molle, mêlée de matière grasse, et on traite la liqueur filtrée par du carbonate sodique. On lave le précipité ainsi obtenu, on le dessèche, et on le fait bouillir dans de l'alcool de 0,18, que l'on filtre bouillant : le premier décoctum dépose d'ordinaire des cristaux de chélidine. En évaporant une plus grande quantité d'alcool, on obtient encore plus de cristaux par le refroidissement. On les lave avec un peu d'alcool qu'on ajoute ensuite à l'eau mère, et on les redissout dans de l'alcool bouillant, pour les faire cristalliser de nouveau.

L'eau mère contenant, outre un peu de chélidine, de la chéline, dépose une plus grande quantité de cristaux par une évaporation spontanée. La chéline forme des cristaux mamelonnés de couleur jaune, qui se déposent principalement sur les bords, sous forme d'anneau. On en retire les cristaux de chélidine, et on dissout la chéline dans de l'alcool froid, pour la faire cristalliser à plusieurs reprises.

Voici les données de *Probst* relatives à la chéline.

Chéline.

La chéline est contenue dans le suc jaune de la chélidoine,

particulièrement de la racine et des fruits verts. On l'obtient, après l'extraction de l'acide chélidonique (opérée de la manière indiquée dans le tome V), en traitant le résidu par de l'eau mêlée d'acide sulfurique : les bases se dissolvent, et on les précipite en traitant la liqueur filtrée par un grand excès d'ammoniaque caustique. Il ne faut pas, pour cela, employer le carbonate potassique, parce que le précipité ne se déposerait pas. Ce précipité est brun. On le lave à l'eau, on l'exprime bien, et on le dissout, encore humide, dans de l'alcool mêlé d'un peu d'acide sulfurique ; puis on sépare, par le filtre, la partie non dissoute, on ajoute à la solution alcoolique un peu d'eau, et on en chasse l'alcool par la distillation. La solution aqueuse, qui reste, contient les deux bases à l'état de sulfate ; en la traitant par l'ammoniaque caustique, les deux bases se précipitent ; on lave le précipité, on l'exprime, et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Puis on le réduit en poudre et on le traite par l'éther, qui enlève la chéline et très-peu de chélidine : la plus grande quantité de chélidine reste insoluble, à l'état impur. Après l'évaporation de l'éther, il reste une masse verdâtre, qui a un aspect térébenthineux. On la traite par l'eau contenant une petite quantité d'acide chlorhydrique, suffisante pour saturer la chéline : il reste une substance résinoïde. On évapore la solution rouge clair jusqu'à siccité, et on reprend le résidu salin par l'éther, pour débarrasser le sel insoluble de quelques traces de substance résinoïde. On dissout ensuite le sel dans la moindre quantité possible d'eau, qui s'empare du chlorure chélidique incolore. On évapore de nouveau la liqueur jusqu'à siccité, on reprend le résidu par un peu d'eau, et on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne reste plus de chlorure chélidique. Puis on précipite la base par l'ammoniaque, on la lave, on la dessèche, et on la redissout dans l'éther, qui la dépose par l'évaporation spontanée. Le produit est pur lorsque la solution chlorhydrique reste parfaitement limpide, après avoir été traitée par l'ammoniaque.

La chéline présente un aspect caséeux, d'un gris blanchâtre, quand on l'obtient à l'état de précipité en traitant un sel chélique par de l'ammoniaque. Après la dessiccation, elle se réduit facilement en poudre qui irrite la muqueuse nasale et provoque l'éternument. Elle fond à + 65°, comme une résine. Elle n'est pas volatile, et se décompose à une chaleur plus forte, avec dégagement

de vapeurs ayant une odeur ammoniacale. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool anhydre; la solution est jaunâtre, et a une saveur âcre, brûlante. Par l'évaporation spontanée, la chéline se dépose en groupes de cristaux mamelonnés. L'éther la laisse sous forme d'une masse térébenthineuse qui ne se durcit qu'à la longue, en prenant l'aspect d'une matière brillante et cassante. Suivant *Polex*, elle se dissout aussi dans les huiles grasses et volatiles.

La chéline a été analysée par *Schiel*, qui l'avait extraite des racines du *sanguinaria canadensis*. Desséchée à + 100°, elle se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	36	69,72		
Hydrogène....	32	5,15	Ammoniaque.	5,194
Nitrogène.....	2	4,51	Copule. . . .	94,806
Oxygène.....	8	20,62		

Poids atomique : 3879,06. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^{36} H^{26} O^8 = chl$ Ak. Mais comme l'analyse du sel double platinique a donné des résultats variant, pour le poids atomique, entre 4034,5 et 4534,5, *Schiel* lui-même n'accorde pas une grande confiance à cette détermination analytique. Il a, en outre, calculé inexactement le carbone en le portant à 37 atomes : l'analyse donna 69,80 pour cent de carbone.

Les *sels chéliques* sont d'un rouge orange foncé, et se dissolvent avec cette couleur dans l'eau. Leur saveur est plutôt âcre et brûlante qu'amère. Ils rougissent le papier de tournesol.

Chlorure chélique, *chl* Am Cl. Il cristallise le mieux dans une solution alcoolique. Il est soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther, qui le précipite de sa solution alcoolique. Il est précipité sous forme d'une poudre cristalline rouge, quand on traite sa solution aqueuse par une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré : cette poudre se redissout dans l'eau pure.

Le *chlorure platinico-chélique* se précipite sous forme d'une poudre jaune orange, en traitant la solution du sel précédent par du chlorure platinique.

Sulfate chélique, chl $\dot{A}m\dddot{S}$. On l'obtient en dissolvant la chéline dans de l'acide sulfurique étendu, et évaporant la liqueur à une douce chaleur. On peut enlever par de l'éther un excès d'acide. Le sel est soluble dans l'alcool, où il cristallise, quoique difficilement, par l'évaporation spontanée. Il ne s'altère pas à l'air, et fond comme de la cire, sans altération. Il est très-soluble dans l'eau, et peu soluble dans l'alcool anhydre.

Phosphate chélique. Il se comporte comme le sel précédent, excepté qu'il cristallise plus facilement.

Acétate chélique. Il n'est pas décomposé par l'évaporation jusqu'à siccité ; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *chélidonate chélique* se comporte comme le sel précédent.

Gallate chélidique. C'est un précipité soluble dans l'alcool, et, comme les autres sels, d'un rouge orange.

Les *transformations de la chéline* n'ont pas été l'objet d'une étude spéciale. *Probst* fit dissoudre la chéline, extraite de la racine du *glaucium luteum*, dans de l'acide sulfurique concentré, et il mêla cette solution avec de l'acide chlorhydrique concentré. Au bout de quelques heures, le chlorure chélique s'était précipité, et la couleur rouge avait disparu. On décanta l'eau mère acide, on l'étendit d'eau, et on la sursatura d'ammoniaque : il se forma un précipité rouge bleuâtre, possédant les propriétés d'une base salifiable, s'unissant aux acides pour produire des sels verts, d'où la base est de nouveau précipitée, à l'état bleu, par un alcali. Sa combinaison avec l'acide chlorhydrique n'abandonna pas cet acide par l'évaporation ; après la dessiccation elle était d'un vert foncé, et se dissolvait dans l'eau avec une couleur verte. *Probst* donna à cette base le nom de *glaucotine*, de γλαυκός, bleuâtre. En répétant cette expérience avec la chéline, extraite du *chelidonium majus*, il obtint également une base bleue, donnant des sels, non pas verts, mais bleus. Cette observation mérite un nouvel examen.

La chéline et ses séls sont âcres et vénéneux. On n'en a pas encore essayé l'application en médecine.

Chélidine (1).

On obtient la chélidine en épuisant, par un peu d'acide sulfurique étendu, le précipité duquel on a déjà extrait la chéline au moyen de l'éther. En mêlant la solution avec le double de son volume d'acide chlorhydrique concentré, on précipite le chlorure chélidique, qui est insoluble, dans une liqueur contenant un excès d'acide chlorhydrique. Après le lavage, on le redissout dans un peu d'acide sulfurique étendu, et on le précipite de nouveau par de l'acide chlorhydrique. Pour le débarrasser des substances étrangères, on le fait d'abord digérer avec de l'ammoniaque caustique, puis on le redissout dans de l'acide sulfurique étendu, et on traite la solution par de l'ammoniaque caustique : la chélidine se précipite; on redissout le précipité dans de l'alcool concentré qui, par l'évaporation spontanée, dépose des cristaux réguliers. Cependant, comme la chélidine se dissout assez difficilement dans l'alcool, il est bon d'y ajouter un peu d'acide acétique, ou d'employer l'acide acétique comme dissolvant, et de l'évaporer. La chélidine se dépose alors en beaux cristaux réguliers, exempts d'acide acétique. Dans l'eau mère, qui renferme de l'acétate chélidique, on peut précipiter le reste par l'ammoniaque.

La chélidine cristallise en cristaux en tables incolores, d'un éclat vitreux. Préparée, en précipitant ses sels par un alcali, elle a l'aspect de flocons caséeux, volumineux, qui se réunissent peu à peu en une poudre cristalline. Elle fond à + 130°, et perd de l'eau. Elle n'est pas volatile, et se décompose à une chaleur plus forte en développant des vapeurs ammoniacales. A l'air libre, elle brûle avec une flamme fuligineuse, très-éclairante. Elle est peu soluble dans l'eau froide; mais, selon *Reuling*, elle se dissout un peu dans l'eau bouillante, et la trouble par le refroidissement, sans se déposer. La solution a une réaction alcaline et une saveur franchement amère. La chélidine se dissout dans l'alcool, dans l'éther, ainsi que dans les huiles grasses et volatiles.

(1) Voyez : *Description et préparation de quelques nouveaux principes trouvés par l'analyse du chelidonium majus,* par Probst. (Annales de Liebig, t. XXIX, p. 113.)
Composition de la chélidonine, par H. Will. (Annales de Liebig, t. XXXV, p. 113.)
Comparez la note précédente.

(*Note du traducteur.*)

La chélidine a été analysée par *Will*, qui l'a trouvée composée de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	40	68,609		
Hydrogène....	40	5,699	Ammoniaque.	4,648
Nitrogène.....	6	11,992	Copule.....	95,352
Oxygène.....	6	13,700		

Poids atomique : 4379,58. Formule : $\overline{N}H^3 + C^{40}H^{34}N^4O^6 =$ *chd* Ak. La chélidine cristallisée est $=$ *chd* $\dot{A}m + \dot{H}$; elle a pour poids atomique, 4604,54. Chauffée à + 100°, elle perd 2 atomes, ou 4,886 pour cent d'eau.

Le poids atomique fut confirmé par l'analyse du sel double platinique, qui donna 17,6 pour cent de platine. Le calcul donne 17,72 pour cent.

Sels chélidiques. La chélidine se combine avec les acides pour former des sels incolores, amers, non vénéneux, et rougissant la teinture de tournesol. Elle perd facilement les acides faibles. Traités par du charbon animal, ses sels se décomposent, et la base se dépose en partie sur le charbon.

Chlorure chélidique, chd Am Cl. Il cristallise en groupes de fines aiguilles. Il est assez peu soluble dans l'eau : à + 18°, celle-ci n'en dissout que 32 ½ parties. Il est plus soluble dans l'alcool, où il cristallise le mieux. Il est insoluble dans l'éther, qui précipite la solution alcoolique. L'acide chlorhydrique le précipite de sa solution aqueuse. Avec le chlorure aurique il donne un précipité jaune sale, qui est un sel double ; et la teinture d'iode y précipite un corps rouge kermès, qui paraît être un biiodure.

Chlorure platinico-chélidique. En mêlant ensemble les deux sels, il se précipite sous forme d'une poudre jaune insoluble, que l'on peut faire bouillir avec de l'acide nitrique, sans qu'il s'altère.

Sulfate chélidique, *chd* $\dot{A}m\dddot{S}$. Il cristallise dans l'alcool, quoique difficilement ; le plus souvent on l'obtient à l'état gommeux. Il fond entre + 50° et + 60°, en devenant visqueux. Il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Nitrate chélidique. Il est peu soluble, et forme facilement de gros cristaux. On l'obtient sous forme de précipité, en traitant la solution d'un sel chélidique par de l'acide nitrique.

Phosphate chélidique. Il cristallise facilement, est soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool, et fond, par la chaleur, avant de se décomposer.

Acétate chélidique. Il se décompose par l'évaporation à chaud; mais, par l'évaporation spontanée, il se dessèche en une masse gommeuse. Le sel neutre s'obtient en décomposant le sulfate chélidique par de l'acétate barytique.

Le *gallotannate chélidique* se précipite à l'état de flocons blancs.

Les *transformations de la chélidine* n'ont pas été étudiées. Suivant *Reuling*, la chélidine se dissout en rouge cramoisi dans l'acide sulfurique concentré, et cette couleur ne tarde pas à passer au noir. Elle se dissout en rouge orange foncé dans l'acide nitrique concentré.

Glaucine et Gaucine (1).

Probst découvrit en 1839, dans le *glaucium luteum* (*chelidonium glaucium*, Lin.), plante appartenant à la même famille que la chélidoine, deux nouveaux alcaloïdes : il appela l'un *glaucine*, et l'autre *glaucopicrine*. Mais comme le nom de πικρός, amer, pourrait, avec tout autant de raison, s'appliquer à presque tous les alcaloïdes, je proposerai d'appeler cette dernière base *gaucine*. Ces bases n'ont pas encore été analysées, et méritent un nouvel examen.

Glaucine.

Mode de préparation : On dépouille la plante annuelle de sa racine et de ses fleurs, on l'écrase, et on y ajoute de l'acide acétique; puis on exprime le suc, on le chauffe jusqu'à coagulation de l'albumine, et on le traite par une solution d'acétate plombique : il se précipite du fumarate plombique, qu'on sépare par le filtre.

On débarrasse la liqueur d'un excès de sel plombique à l'aide

(1) Voyez : *Description et préparation de quelques produits particuliers trouvés par l'analyse du glaucium luteum*, par Probst. (Annales de Liebig, t. XXXI, p. 241.)

(*Note du traducteur.*)

du sulfide hydrique; on la filtre, on la neutralise par de l'ammoniaque en faible excès, et on la traite par une infusion de noix de galle; on exprime le précipité ainsi obtenu, et on le mêle encore humide avec de l'hydrate calcique et de l'alcool : il reste du sous-tannate calcique, et la glaucine se trouve en dissolution avec un peu de chaux libre, que l'on précipite par de l'acide carbonique. On évapore l'alcool jusqu'à siccité dans un bain d'eau, et on mêle la masse restante colorée avec un peu d'eau, qui dissout une petite portion de glaucine et une substance brune. Mais la plus grande partie de glaucine est incolore. En traitant la liqueur brune par du charbon animal, on ne réussit pas à décolorer la glaucine, parce qu'elle s'y combine. On l'étend ensuite d'eau, et on enlève la matière colorante par de l'acétate plombique; on précipite le plomb par du sulfide hydrique, on chauffe le mélange, on sépare le précipité par le filtre, on concentre la liqueur par l'évaporation, et on y ajoute de l'ammoniaque qui précipite la glaucine.

La glaucine est jusqu'à un certain degré soluble dans l'eau pure, et s'y dépose, par l'évaporation spontanée, sous forme d'une croûte blanche, formée d'un tissu d'écailles cristallines, d'un éclat nacré. Sa saveur est âcre et brûlante. Elle fond au-dessous de + 100° en un liquide huileux, et se décompose à une température plus élevée. Elle ne bleuit point le papier de tournesol rougi. Elle se dissout bien plus dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Elle est peu soluble dans l'eau contenant quelque sel en dissolution. Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Après l'évaporation de l'éther, elle reste sous forme d'une huile ou d'une matière térébenthineuse ; elle finit par devenir blanche, résiniforme, susceptible de s'étirer en fils d'un aspect soyeux. Retirée de ses sels par voie de précipitation, elle forme une masse blanche, caséeuse, qui se tasse facilement, est étirable en fils, brunit au bout de quelque temps et durcit, en prenant l'aspect de la résine de jalap. En général, la glaucine paraît s'altérer facilement pendant la manipulation : il se produit un corps brun qui se dissout en brun dans les acides, d'où il est précipité par les alcalis.

A cause de sa grande tendance à s'altérer au contact de l'air et des acides, la glaucine donne difficilement des sels incolores. Ces sels ont une saveur très-âcre.

L'*acide chlorhydrique* étendu dissout à chaud la glaucine, et la

solution se prend, par le refroidissement, en un magma rouge, composé d'aiguilles blanches cristallines et d'un liquide rouge; après l'expression, le sel reste incolore. En le dissolvant dans l'eau, et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée, on obtient le sel en grande partie, soit cristallin, soit effleuri; mais il ne tarde pas à devenir rouge, puis bleu foncé.

L'*acide sulfurique* donne une solution d'un rouge sale, qui dépose, par l'évaporation spontanée, le sulfate glaucique à l'état cristallin. On agite l'eau mère avec de l'éther, pour enlever un excès d'acide. Le sel est insoluble dans l'éther. Avec une très-petite quantité d'alcool anhydre froid, on réussit à dissoudre le sel rouge, et à obtenir le restant à l'état incolore. En dissolvant le résidu dans de l'alcool anhydre chaud ou dans l'eau, on obtient le sel, par évaporation spontanée, en aiguilles incolores.

L'*acide phosphorique* exerce une action moins décomposante, et donne facilement un sel cristallin.

Transformations de la glaucine. La glaucine a une grande tendance à s'altérer à l'air. Même à l'état sec, elle ne tarde pas à se colorer à la lumière du soleil. Dissoute dans un excès d'acide sulfurique, et chauffée au point de chasser une partie du dissolvant, la glaucine se colore, à la surface, en bleu rougeâtre, sans qu'il se dégage aucun gaz; en multipliant, par l'agitation, les points de contact avec l'air, toute la glaucine finit par se décomposer. Étendue d'eau, la liqueur prend une teinte fleurs de pêcher, et sursaturée par l'ammoniaque, elle donne un précipité bleu indigo qui se dissout en bleu dans l'alcool, mais ne se dissout ni dans l'eau, ni dans l'éther. Les acides le dissolvent en rouge. Il paraît avoir les propriétés d'une base; mais on ne l'a pas étudié autrement. L'acide chlorhydrique concentré altère la glaucine de la même façon, mais plus lentement. L'acide nitrique détruit la glaucine facilement et avec rapidité.

GAUCINE.

En traitant la racine du *glaucium luteum* comme pour la préparation de la glaucine, on obtient, après l'évaporation de la solution alcoolique préalablement mêlée d'acide carbonique, un résidu contenant de la glaucine, qu'on enlève par de l'éther. Celui-ci laisse, après l'évaporation, un résidu un peu coloré. On

enlève la matière colorante par de l'éther ; on évapore la solution éthérée, on redissout le résidu dans de l'eau additionnée d'acide acétique, on précipite la matière colorante par de l'acétate plombique, et on traite la liqueur filtrée par du sulfide hydrique : le sulfure plombique, en se précipitant, entraîne un peu de gaucine, qu'on extrait à chaud par de l'acide acétique. Cette solution ainsi que la liqueur précédente sont saturées par du sulfate sodique, et on précipite l'alcaloïde par de l'ammoniaque. On l'enlève en épuisant le précipité par de l'alcool anhydre ou de l'éther.

La gaucine est une matière blanche, d'une saveur amère et nauséeuse. Elle cristallise dans quelques-unes de ses dissolutions : la solution éthérée la dépose en grains cristallins incolores. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool, et un peu moins dans l'éther. Dans tous les cas, elle est plus soluble à chaud qu'à froid. En solution aqueuse, elle se dépose, par l'évaporation spontanée, sous forme d'une pellicule gommeuse qui devient peu à peu cristalline. Le charbon animal la précipite de ses dissolutions. Avec les acides elle forma des sels extrêmement amers et nauséabonds. On n'en a étudié qu'un très-petit nombre. Avec l'*acide chlorhydrique*, on peut obtenir des prismes ou tables d'un éclat vitreux, inaltérables à l'air. On décolore ces cristaux par de l'éther. L'*acide sulfurique* donne aussi un sel cristallin.

Transformations de la gaucine. La gaucine se transforme par l'acide sulfurique comme la glaucine. Elle s'y dissout sans s'y décomposer, même en chauffant l'acide jusqu'à dégagement de vapeurs ; la solution se colore en vert pré, et dépose peu à peu des pellicules tenaces, élastiques, solubles dans les acides et dans l'ammoniaque. Cette transformation s'effectue aussi, quoique plus lentement, au bain-marie.

Théine (*caféine*) (1).

Oudry décrivit, en 1827, un corps cristallin qu'il avait obtenu en précipitant une infusion de thé par de la magnésie, et

(1) Voyez : *Recherches sur les graines du café*, par Hermann. (Journal de Crell, année 1800, t. II, p. 108.)

Extrait d'un mémoire manuscrit de M. Payssé sur le café, par Parmentier. (Annales de chimie et de physique, t. LIX, p. 196.)

qu'il regardait comme un alcaloïde, en lui donnant le nom de *théine*. Mais, déjà en 1820, *Runge* avait retiré du café une matière cristalline qu'il avait appelée *caféine*, et dans laquelle *Liebig* avait trouvé une grande quantité de nitrogène. *Pelletier* considéra d'abord cette matière comme une base; mais plus tard, après des recherches répétées, il changea d'opinion. En 1836, *Mulder* étudia particulièrement les propriétés et la composition de la

Mémoire sur le café, par L. Cadet. (Annales de chimie et de physique, t. LVIII, p. 266.)

Observations sur un principe particulier contenu dans le café, par Chenevix. (Philosophical magasine, mai 1802, p. 350.)

Recherches sur le café, par Schrader. (Nouveau journal de Gehlen, t. VI, p. 544.)

Sur les produits du café obtenus par la distillation sèche, par Bley. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. XXV, p. 73.)

Mémoire sur le café, par Armand Séguin. (Annales de chimie et de physique, t. XCII, p. 5.)

Recherches sur les graines de café, par Rochleder. (Annales de Liebig, t. L, p. 224.)

Note sur la caféine, par J. Pelletier. (Journal de pharmacie, t. XII, p. 229.)

Essai sur du café avarié, et nouveau procédé pour en extraire la caféine, par Garot. (Journal de pharmacie, t. XII, p. 234.)

Sur la préparation et les préparations de la caféine; sur deux acides du café, etc., par H. Pfaff. (Journal de Schweigger, t. LXI, p. 487.)

Analyse de la caféine, par Liebig et Pfaff. (Annales de Liebig, t. I, p. 17.)

Sur le café, par Robiquet et Boutron. (Journal de pharmacie, t. XXIII, 101.)

Sur les chlorures caféique et théique, et leur forme cristalline, par Herzog. (Annales de Liebig, t. XXIX, p. 171.)

Nouvel examen chimique du guarana, de l'existence de la caféine dans ce produit, par Berthemot et Deschastelus. (Journal de pharmacie, t. XXVI, p. 518.)

Sur la composition de la guaranine, par Th. Martius. (Annales de Liebig, t. XXXVI, p. 93.)

Sur le thea bohea et th. viridis, par J. Frank. (Annnales de Berlin, t. V, p. 154.)

Sur la théine, par Günther. (Journal de chimie pratique, t. X, p. 273.)

Sur la composition de la théine et de la caféine, par J. Mulder. (Bulletin des sciences physiques et naturelles en Néerlande, année 1838.)

Sur le poids atomique de la théine, par Mulder. (Annales de Poggendorff, t. XLIII, p. 180.)

Préparation et propriétés de la théine, par Herzog. (Nouvelles Archives de Brandes, t. XV, p. 86.)

Sur l'identité de la théine avec la caféine, par C. Jobst. (Annales de Liebig, t. XXV, p. 63.)

Recherches sur la composition chimique du thé, par Péligot. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XI, p. 129.)

Sur la théine, par Stenhouse. (Annales de Liebig, t. XLV, p. 366.)

Mémoires sur le café, par Payen. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XXII, p. 724, et t. XXIII, p. 8.)

(*Note du traducteur.*)

théine; il fit ressortir l'analogie qui existe entre la théine et la caféine, et conclut à leur identité.

En 1826, *Th. Martius* découvrit dans le guarana, médicament faiblement astringent, qui se retire, dans l'Amérique méridionale, des fruits du *paullinia sorbilis*, une matière cristallisable, qu'il appela *guaranine*, et à laquelle il attribua les propriétés d'une base. En 1840, *Berthemot* et *Deschastelus* démontrèrent l'identité de la guaranine avec la caféine. Enfin, *Stenhouse* fit voir que le thé du Paraguay, composé des feuilles sèches de l'*ilex paraguayensis*, renferme aussi de la théine. Il est à remarquer que des plantes, bien qu'appartenant à des familles différentes, fournissent à l'homme une substance alimentaire identique, la théine. En raison de ses propriétés basiques faibles, on la prit longtemps pour un corps neutre, jusqu'à ce que *Herzog* démontra, en 1838, que la théine est une base susceptible de donner des sels cristallisés.

On se sert indifféremment des noms de théine et de caféine. J'ai préféré le premier comme étant le plus court.

On extrait la théine tant du thé que des graines de café. *Mulder* a fait voir que la théine se trouve dans les feuilles naturellement combiné avec l'acide tannique, ou qu'elle se combine avec cet acide sous l'influence des véhicules employés pour la dissoudre. La méthode qu'il a employée pour la préparer est simple et facile. On fait bouillir le thé avec de l'eau et une base salifiable qui se combine avec l'acide tannique, par exemple avec la magnésie, la chaux, l'oxyde plombique; mais il s'est principalement servi de la magnésie. On évapore la décoction au bain-marie jusqu'à siccité, et on traite par l'éther le résidu, qui renferme des cristaux. L'éther dissout la théine. Celle-ci s'obtient en cristaux incolores par l'évaporation.

Le procédé le plus ordinaire consiste à traiter le thé ou du café moulu par de l'eau bouillante, et à y ajouter du sous-acétate plombique pour précipiter l'acide tannique (l'acide caféique et un corps vert qui accompagnent le café). L'excès de sel plombique est séparé par du sulfide hydrique ou de l'acide sulfurique étendu. Par l'évaporation de la liqueur filtrée, la théine cristallise. C'est une base si faible, qu'on peut en séparer l'acide par la cristallisation dans une solution aqueuse étendue. L'eau mère, après une évaporation prolongée, renferme tant d'acide, qu'il ne s'y dépose

plus de théine. On l'étend ensuite d'eau et on la mêle avec de l'acide gallotannique, qui précipite la théine. On la lave à l'eau froide, puis on la dissout dans l'eau bouillante; on fait bouillir la solution quelque temps avec de l'oxyde plombique précipité par la potasse, pour s'emparer de toute trace d'acide tannique, et on filtre la liqueur bouillante: la théine se dépose sous forme de cristaux, par le refroidissement. En continuant l'évaporation, on en obtient une plus grande quantité. Les cristaux sont d'ordinaire colorés; on les décolore en les dissolvant dans l'éther bouillant, où ils se déposent par le refroidissement.

On peut aussi l'obtenir en saturant exactement par du carbonate potassique l'acide libre contenu dans l'infusum de café ou de thé, et traitant la liqueur par de l'acide gallotannique, pour précipiter la théine. On mêle le précipité avec de l'hydrate calcique sec, on épuise le mélange par de l'alcool, on filtre la liqueur, on chasse l'alcool par la distillation, et on dissout le résidu dans de l'eau bouillante ou dans de l'éther bouillant, où la théine cristallise.

Comme la théine est volatile, on peut la préparer par voie de sublimation, mais avec beaucoup de perte. *Stenhouse* prescrit à cet égard la méthode suivante: On épuise le thé ou le café par de l'eau bouillante, et on mêle la liqueur filtrée avec de l'acétate plombique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; après la séparation du tannate plombique et d'une matière colorante, le liquide, évaporé jusqu'à siccité, laisse une matière jaune qu'on mélange intimement avec du sable et qu'on introduit dans l'appareil de *Mohr*, employé à la préparation de l'acide benzoïque. *Stenhouse* a modifié cet appareil de manière que le papier qui recouvre l'ouverture de la capsule plate de fer s'y trouve fixé, non pas par de la colle, mais par un anneau d'étain parfaitement adapté au contour de la capsule, et retenant en même temps le cône de papier. Cette modification permet d'enlever de temps en temps l'anneau avec le cône, et de remuer convenablement la masse dans la capsule, afin que les parties inférieures viennent à la surface. Au reste, l'opération doit être conduite doucement, et avec assez de lenteur pour qu'elle ne soit terminée qu'au bout de 10 à 12 heures.

Suivant *Péligot*, on retire du thé brun, appelé, en Angleterre, *gunpowder*, par la voie humide, 6 $\frac{1}{10}$ pour cent de théine; mais, en général, on paraît en obtenir beaucoup moins. Par voie de

sublimation, on n'en obtient que 1 $\frac{1}{3}$ pour cent, et souvent pas même 1 pour cent. Le café donne bien moins encore. *Robiquet* et *Boutron* retirèrent, par voie humide, de 500 grammes de café, 1 à 1 $\frac{3}{4}$ grammes de théine.

La théine a les propriétés suivantes : elle se présente en cristaux déliés, aiguillés, est inodore, mais donne une saveur faiblement amère ; est plus pesante que l'eau, entre en fusion à 177°,8, et se sublime en aiguilles sans altération à 184°,7. Chauffée très-rapidement, elle éprouve une décomposition partielle : indépendamment du sublimé, on obtient des produits ammoniacaux, et il reste du charbon. A l'air libre, elle brûle avec flamme et sans résidu. Elle est soluble dans l'eau ; mais la solution se fait lentement et avec difficulté lorsque les cristaux sont entiers. A l'état de poudre, elle se dissout beaucoup plus facilement. A la température de 12°,5, une partie de théine se dissout dans 98 parties d'eau, 97 parties d'alcool anhydre et 194 parties d'éther. Ces véhicules la dissolvent en beaucoup plus grande quantité à la chaleur de l'ébullition ; de sorte qu'en laissant refroidir les solutions concentrées à chaud, on obtient de nouveau la théine en cristaux. Les cristaux obtenus au moyen de l'alcool et de l'éther sont anhydres ; ceux qui se forment dans l'eau constituent un *hydrate de théine*. On peut l'obtenir en cristaux de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pouce de longueur. Ceux-ci sont des prismes à six pans, minces, durs, rayonnant d'un centre commun. Ils perdent leur eau à + 120°, en prenant un aspect mat et opaque.

Les cristaux hydratés flexibles sont difficiles à réduire en poudre, ce qui n'a pas lieu pour les cristaux anhydres. L'hydrate est bien moins soluble dans l'alcool anhydre : il exige 158 parties de ce véhicule et 298 parties d'éther pour se dissoudre. La théine n'offre pas de réaction alcaline.

Elle a été analysée par *Pfaff*, *Liebig*, *Woehler*, *Mulder*, *Martius* (guaranine), et par *Stenhouse*. Ils sont tous arrivés aux mêmes résultats, exprimés en centièmes. Mais *Stenhouse* parvint le premier, par l'analyse du sel double platinique, à donner le poids atomique exact. La théine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	16	49,524		
Hydrogène...	20	5,142	Ammoniaque.	8,755
Nitrogène....	8	28,853	Copule.	91,245
Oxygène.....	4	16,481		

Poids atomique : 2426,96. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^{16}H^{14}N^6O^4 =$ *thn* Ak. L'hydrate est = *thn* $\dot{A}m + \dot{H}$; il a pour poids atomique 2652,91, et perd, à + 120°, 2 atomes ou 8,483 pour cent d'eau; mais une partie de l'eau commence déjà à se dégager à la température ordinaire de l'air. La théine est remarquable par la grande quantité de nitrogène qu'elle renferme : sa copule contient 3 équivalents de nitrogène.

Sels théiques. On a pendant longtemps contesté à la théine les propriétés d'une base, alors même qu'on savait qu'à l'état sec elle absorbe du gaz acide chlorhydrique ; car, en dissolvant le sel ainsi formé dans l'eau, et évaporant la solution, on obtient une grande partie de la théine cristallisée dans une eau mère acide. Cependant *Herzog* fit voir que les sels théiques ressemblent, dans ce cas, aux sels bismuthiques, qui, à l'état neutre, se décomposent partiellement dans l'eau, de manière que l'acide contient un certain excès d'acide. On retire de l'eau mère acide, qui surnage le dépôt de théine, une partie de sel neutre.

Chlorure théique, thn Am Cl. Il se dépose en gros cristaux, appartenant au système hémiprismatique. Mis dans l'alcool et dans l'eau, il se décompose en théine libre et en une liqueur acide contenant du sel neutre. Ce sel neutre peut être dépouillé de l'acide libre par le lavage de l'éther. A l'air libre, l'acide chlorhydrique s'évapore, mais seulement en partie. D'après les expériences de *Mulder*, la théine paraît avoir la propriété de former des sursels ; car elle absorbe près de 2 équivalents de gaz acide chlorhydrique, dont l'un s'en va promptement.

Chlorure platinico-théique, thn Am Cl + Pl Cl^2. Il se précipite sous forme d'une poudre jaune clair, contenant 24,635 pour cent de solution, quand on mêle la solution chlorhydrique du sel précédent avec du chlorure platinique.

Le *chlorure aurico-théique* se précipite de même, sous forme d'une masse caséeuse, d'un blanc jaunâtre.

Sulfate théique, *thn* Am $\dddot{S}$. Il se dépose difficilement en cristaux radiés, par l'évaporation spontanée de la solution acide. L'eau décompose ces cristaux de la manière indiquée plus haut.

Gallotannate théique. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau froide, et soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose de nouveau par le refroidissement.

Une solution de théine donne, avec du nitrate mercureux et du nitrate argentique, des précipités blancs, qui sont des sels doubles.

Tels sont les sels théiques qu'on a jusqu'à présent obtenus et étudiés.

Transformations de la théine. On n'a pas encore examiné l'action des corps halogènes. L'acide sulfurique concentré dissout d'abord la théine, et la détruit ensuite à une douce chaleur.

1. *Action de l'acide nitrique.* Suivant *Stenhouse*, l'acide nitrique transforme la théine en un corps cristallin, qu'il a nommé

Nitrothéine. Ce corps se dépose en larges cristaux blancs, semblables au blanc de baleine, quand on fait bouillir la théine avec 3 à 4 parties d'acide nitrique concentré, et qu'on évapore, après que toute réaction a cessé, la liqueur acide jusqu'à consistance sirupeuse. L'eau mère renferme des sels ammoniacaux déliquescents, qui n'ont pas encore été examinés. La nitrothéine a une saveur douceâtre, et les cristaux croquent sous les dents. Elle se dissout dans 3 parties d'eau froide, et dans une moindre quantité d'eau chaude. Par l'évaporation spontanée, elle se dépose en gros cristaux rhomboédriques. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et peut être sublimée, sans altération, en beaux cristaux brillants, lamellaires. Elle s'enflamme et brûle avec une flamme éclairante. Par l'ébullition avec la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par le sucre de plomb, par le nitrate argentique ou le sulfate ferrique. Elle ne paraît pas avoir de la tendance à se combiner avec d'autres corps. 100 parties de théine ne donnent pas plus de 5 à 6 parties de nitrothéine. *Stenhouse* trouva la nitrothéine composée de 42,12 pour cent de carbone, 4,28 hydrogène, 19,56 nitrogène, et 34,01 oxygène. Il n'est pas facile d'en tirer une formule rationnelle.

2. Par l'action de l'*hydrate barytique*, à la température de

l'ébullition, la théine se transforme en ammoniaque, en acide cyanique et acide formique. Quand on fait bouillir la théine avec de l'eau et de l'hydrate barytique, il se dégage de l'ammoniaque, pendant qu'il se produit du carbonate barytique. Avant que toute l'ammoniaque soit dégagée, on trouve, après la précipitation de la baryte à l'aide de l'acide carbonique que la liqueur renferme, outre la théine non altérée, deux sels barytiques, dont l'un paraît être un cyanate, donnant avec le nitrate argentique un précipité blanc, et l'autre, un formiate, réduisant promptement l'oxyde argentique. En continuant l'ébullition avec l'hydrate barytique, il ne reste à la fin que du formiate barytique, pendant que l'acide cyanique se décompose complétement en acide carbonique et en ammoniaque.

On ne sait pas quel est le rôle alimentaire que la théine joue dans le thé et le café.

Théobromine (1).

Cet alcaloïde fut découvert, en 1841, par *Woskresensky*, dans les fèves de cacao, les semences du *theobroma cacao*, d'où le nom de théobromine. On l'obtient de la manière suivante : On épuise les fèves de cacao, telles qu'elles existent dans le commerce, par l'eau bouillante; on filtre la solution à travers une toile, et on la traite par l'acétate plombique : on enlève l'excès de sel plombique par du sulfide hydrique, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on dissout le résidu blanc jusqu'à saturation dans de l'alcool bouillant ; il se dépose, par refroidissement, une poudre blanche, cristalline, ayant une teinte rougeâtre qu'on enlève par une nouvelle quantité d'alcool. Pour obtenir ce produit parfaitement pur, on le redissout dans de la potasse caustique étendue, précipitant la liqueur par du sel ammoniac et lavant le précipité ; on peut aussi précipiter la solution du nitrate par de l'ammoniaque.

La théobromine est une poudre blanche, inaltérable à l'air, même à + 100°. Elle se colore, à + 250°, en brun, et à une température plus élevée elle donne un sublimé cristallin, en lais-

(1) Voyez : *Sur la théobromine*, par A. Woskresensky. (Bulletin de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg. — Annales de Liebig, t. XLI, p. 125.)

(*Note du traducteur.*)

sant un peu de charbon. Elle est peu soluble dans l'eau froide ; elle se dissout, en plus grande quantité, dans l'eau bouillante, qui devient opaline par le refroidissement. Elle se dissout dans l'alcool, et est un peu moins soluble dans l'éther que dans l'eau. Sa saveur est légèrement amère.

D'après les analyses de *Woskresensky*, la théobromine a pour formule $C^9 H^{10} N^6 O^2$, et renferme 36 pour cent de nitrogène. Le poids atomique n'a pu être contrôlé. D'après les analyses plus récentes de *Glasson*, elle renferme moins de nitrogène, et se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	14	46,69		
Hydrogène.....	16	4,43	Ammoniaque.	9,43
Nitrogène.....	8	31,09	Copule.....	90,57
Oxygène.....	4	17,79		

Poids atomique : 2251,69. Formule : $\dddot{N}H^3 + C^{14} H^{10} N^6 O^4 = thb$ Ak.

Glasson a étudié un petit nombre de *sels bromiques*. Ils n'ont pas de réaction alcaline, et sont tous décomposés par l'eau.

Chlorure théobromique, *thb* Am Cl. On l'obtient, à l'état cristallin, en dissolvant la théobromine dans de l'acide chlorhydrique concentré. Il se décompose dans l'eau, en déposant un soussel. A + 100°, il perd tout son acide chlorhydrique.

Chlorure platinico-théobromique, *thb* Am Cl + Pl Cl^2. Il cristallise en beaux prismes monocliniques, contenant 4 atomes ou 8,5 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 100°, en même temps que le sel s'effleurit. Après la calcination, il laisse 25,42 pour cent de platine. Calculé d'après le poids atomique, il renferme 25,535 de platine.

Le *chlorure mercurico-théobromique* se précipite sous forme d'une poudre cristalline, en mêlant une solution alcoolique de théobromine avec le chlorure mercurique.

Nitrate théobromique, *thb* Am $\dddot{N}$. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, en dissolvant la théobromine dans l'acide nitrique. A + 100°, il perd son acide.

Nitrate argentico-théobromique, Ag $\dddot{N}$ + *thb* Ak. Il cristallise

en prismes incolores, brillants, en mêlant une solution très-étendue de nitrate théobromique avec un sel argentique. Il est si peu soluble, qu'il peut servir à faire reconnaître la présence de la théobromine.

Le *gallotannate théobromique* est un précipité soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool, et dans un excès d'acide tannique.

Transformations de la théobromine. La théobromine se décompose, suivant *Glasson*, en dégageant de l'acide carbonique quand on la dissout dans de l'acide sulfurique étendu, et qu'on y ajoute peu à peu du suroxyde plombique, sans en mettre un excès. Il se produit en même temps un corps très-remarquable, qu'on n'a pas étudié, et qui se trouve dans la liqueur incolore, obtenue après avoir séparé la liqueur incolore par le filtre. Traitée par la potasse, cette liqueur dégage de l'ammoniaque; traitée par du sulfide hydrique, elle donne un dépôt de soufre; elle colore la peau en rouge pourpre, et, mêlée avec de la magnésie, elle devient sur-le-champ d'un bleu indigo. Évaporée jusqu'à siccité, elle laisse une matière faiblement rouge, d'où l'alcool extrait un corps incolore, cristallisable en prismes rhomboïdaux.

Pelosine (1).

Cet alcaloïde fut découvert, en 1838, par *Wiggers*, dans la racine du *cissampelos pareira*, qu'on rencontre dans le commerce sous le nom de *pareira brava*. Il l'appela d'abord *cissampeline*, nom qu'il changea ensuite en pesoline (de *cissampelos*). Cette racine en renferme de 4 à 5 pour cent. On coupe la racine en petits morceaux, qu'on épuise par de l'eau mêlée d'un peu d'acide sulfurique. On sature la liqueur filtrée aussi exactement que possible par du carbonate sodique, qui dissout une partie de la pelosine, pendant qu'une autre partie se décompose. Le précipité ainsi obtenu est extrêmement volumineux et difficile à laver; mais on n'a besoin que de le laver une ou deux fois à l'eau. On le met ensuite sur du papier brouillard, on le dessèche, et on le chauffe à + 100°. Le précipité, d'abord d'un jaune paille, devient, pen-

(1) Voyez : *Sur la cissampeline (pelosine), nouvel alcaloïde;* par Wiggers. (Annales de Liebig, t. XXVII, p. 29.)

(*Note du traducteur.*)

dant la dessiccation, de plus en plus foncé, parce que la pelosine a une tendance, peu commune pour des bases, à s'altérer aux dépens de l'air. Après l'avoir parfaitement desséché, on y verse de l'éther, tout à fait exempt d'alcool et d'eau : la pelosine se dissout en un liquide incolore, tandis que le sulfate sodique et les produits de décomposition restent non dissous. Après avoir chassé tout l'éther au bain-marie, il reste une matière dure, cassante, légèrement jaunâtre, un peu translucide, qui est la pelosine anhydre.

Au soleil, la pelosine se colore en jaune foncé. Elle est incristallisable, inodore, d'une saveur nauséeuse, tout à la fois amère et sucrée, semblable à celle de la racine de *pareira* et de la douce-amère : cette saveur est surtout marquée dans les sels. Elle est très-fusible, ne tarde pas à brunir, se gonfle, exhale une odeur de pain grillé, et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse, laissant un charbon qui se consume difficilement, quoique d'une manière complète. Elle est insoluble dans l'eau, et ne tarde pas à se gonfler en un magma blanc, tout à fait semblable au précipité qu'elle forme quand on traite ses sels par un alcali. C'est là l'*hydrate pelosique.* Dans cet état, la pelosine a la propriété de ramener au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. L'alcool la dissout en même temps que ses produits de décomposition spontanée. La solution a une réaction alcaline, et l'eau en précipite l'hydrate pelosique. Celui-ci est insoluble dans l'éther. Pour qu'il se dissolve, il faut le dessécher auparavant à + 100°, et employer de l'éther anhydre. En versant la solution éthérée sur de l'eau, dans un flacon fermé, la pelosine ne tarde pas à se séparer sous forme d'hydrate, et tout l'éther finit par gagner la surface de la liqueur.

La pelosine forme, avec les acides, des sels complétement neutres, incristallisables, à l'exception du *chlorure pelosique*, qui cristallise, au moins partiellement, dans une solution sirupeuse. Leurs dissolutions se colorent à l'air, d'abord en jaune, puis en brun. L'hydrate pelosique se dissout facilement dans la potasse caustique, beaucoup moins dans les carbonates potassique et sodique, et pas du tout dans le carbonate ammoniacal. La solution de l'acétate pelosique donne des précipités avec le phosphate sodique, l'acide gallotannique, le chlorure platinique et le chlorure stanneux ; le dernier précipité donne bientôt de l'or réduit. L'hydrate pelosique se combine facilement avec l'acide nitrique

étendu, tandis que l'acide de 1,25 densité le décompose en une masse résinoïde.

En raison de sa décomposabilité, la pelosine n'a pu être encore analysée.

Jamaïcine (1).

Cet alcaloïde fut découvert, en 1824, par *Hüttenschmidt*, dans l'écorce du *geoffroya jamaïcensis* (2). On épuise l'écorce par de l'eau, on précipite la solution par l'acétate plombique, on filtre, et on enlève l'excès de plomb par du sulfide hydrique. La liqueur filtrée donne, par l'évaporation, la jamaïcine cristallisée en tables carrées jaunes. Elle a une saveur amère, se dissout facilement dans l'eau, et peu dans l'alcool. Elle fond au-dessous de + 100°, elle n'est pas volatile : elle se décompose par la distillation sèche, en dégageant des vapeurs ammoniacales. Sa solution aqueuse est précipitée en jaune par l'acide gallotannique. On pourrait employer ce précipitant pour la préparation de la jamaïcine. Avec les acides, elle donne des sels jaunes, d'une saveur amère. Le sulfate et l'oxalate cristallisent. Suivant *Winckler*, la solution aqueuse de la jamaïcine donne un précipité jaune floconneux par l'iodure potassique, le rhodanure potassique, le chlorure mercurique, le chlorure aurique, et le tartrate antimonico-potassique.

Surinamine.

Cet alcaloïde fut obtenu en même temps que la jamaïcine; *Hüttenschmidt* le retira de l'écorce du *geoffroya surinamensis* (3).

(1) Voyez : *Sur la jamaïcine et la surinamine, deux nouveaux alcaloïdes*, par Hüttenschmidt. (Journal de Geiger, t. VII, p. 251.)

(*Note du traducteur.*)

(2) L'écorce du *geoffroya jamaïcensis* provient de l'*andira inermis*, H. B. K., de la famille des légumineuses, tribu des papillonacées. Les principes narcotico-âcres qu'on retire des *andira* et *geoffroya*, arbres de l'Amérique équinoxiale, font exception aux autres matières fournies par les nombreuses espèces de cette famille.

(*Note du traducteur.*)

(3) Cette écorce provient de l'*andira retusa*, H. B. K., arbre de Surinam. Les véritables *geoffroya* (*geoffroya verifuga* Mart., et *g. spinulosa* Mart.) sont des arbres du Brésil.

(*Note du traducteur.*)

Voici la méthode de préparation indiquée par *Winckler :* On fait digérer l'écorce, entre + 40 et 50°, pendant quelques jours, avec de l'alcool de 0,80; on filtre la solution, on chauffe l'alcool par la distillation, et on évapore le résidu au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse. Pour chaque partie de l'écorce employée, on agite ce résidu sirupeux avec 1 $\frac{1}{2}$ partie d'eau, et on chauffe. Après le refroidissement il se dépose une matière brune, soluble dans l'alcool, et qu'on sépare par le filtre. On précipite la solution limpide, d'un jaune brunâtre clair, par de l'acétate plombique; on sépare l'excès de plomb exactement par de l'acide sulfurique, on évapore la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'expose, pendant quelques jours, à un endroit frais : la surinamine se dépose. On la recueille sur un filtre, on la lave à l'eau froide pour la blanchir, et on la dissout dans l'eau bouillante pour la faire cristalliser.

La surinamine offre l'aspect d'une matière lanugineuse, composée d'aiguilles fines et blanches. Elle est insipide, inodore, à réaction alcaline, et presque insoluble dans l'eau froide, tandis qu'elle se dissout très-abondamment dans l'eau bouillante. Elle n'est pas aussi soluble dans l'alcool bouillant, où elle cristallise en paillettes cristallines. Elle est insoluble dans l'éther.

La surinamine peut être sublimée en partie; mais la plus grande partie se détruit. La solution n'est pas précipitée par l'acide tannique, par le chlorure mercurique, le nitrate argentique, le sulfate cuivrique, le sulfate zincique, et le tartrate antimonico-potassique.

Elle se combine avec les acides, qui, à l'état étendu, la dissolvent. La solution chlorhydrique, évaporée doucement jusqu'à siccité, donne un résidu gommeux, incolore, sec, et très-soluble dans l'eau : cette solution donne un précipité abondant avec le nitrate argenteux. Le sel ainsi obtenu a une réaction acide comme un sel métallique.

Péréirine.

Il existe depuis quelque temps, dans le commerce de droguerie, un alcaloïde introduit du Brésil, et qui porte le nom de *péréirine.* Il fut d'abord, à ce qu'il paraît, préparé par *Blanc* à Rio-Janeiro, puis par *Dos Santos*, et examiné en Europe par *Goos* et

Peretti. On le retire de l'écorce d'un arbre commun du Brésil, appartenant à une espèce encore indéterminée du genre *cerbera* (1). Les indigènes appellent cet arbre *pignacibo*, *pao pente* et *pao pereira;* c'est de ce dernier nom que vient celui de *péréirine.*

Pour l'obtenir, on traite la matière à peu près comme les écorces de quinquina. En reprenant le précipité par l'éther, on dissout l'alcaloïde, qui reste, après l'évaporation, sous forme d'une masse brun clair, n'offrant aucun indice de cristallisation. En la dissolvant dans l'acide chlorhydrique, la précipitant par l'ammoniaque, la lavant et la desséchant, on l'obtient à l'état d'une matière blanc jaunâtre, pulvérulente, d'une saveur amère, et non cristallisable. Cette matière fond par la chaleur, devient d'un rouge de sang en répandant une odeur semblable à celle de la quinine brûlée; elle se boursoufle, et laisse un charbon poreux très-combustible. Elle ne perd pas d'eau pendant la fusion. L'eau en dissout très-peu, et acquiert par là une saveur amère. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et reste, après l'évaporation, sous forme d'un vernis. Elle exerce sur le papier de tournesol rouge une réaction manifestement alcaline, et se combine avec les acides étendus pour former des sels neutres, la plupart solubles dans l'eau et dans l'alcool, non cristallisables et amorphes.

Les solutions des *sels péréiriques* donnent avec l'oxalate potassique un précipité pulvérulent, jaune blanchâtre. L'acide oxalique libre n'y produit pas de précipité. L'acide gallotannique donne un précipité jaune sale, soluble dans l'alcool aussi bien que dans l'acide libre.

J'ai trouvé que le *chlorure péréirique* donne, avec le chlorure platinique, un précipité jaune, peu soluble dans l'eau. En y introduisant du sulfide hydrique, on obtient une solution acide (contenant de l'acide chlorhydrique libre), d'où la péréirine est précipitée en jaune par l'ammoniaque, comme dans la première dissolution.

(1) Ce genre appartient à la famille des apocynées, si riche en plantes vénéneuses. Les espèces de *cerbera* d'Amérique les plus connues sont : les *c. thevetia*, L., *c. ahovai*, L., qu'on emploie pour stupéfier les poissons. Les *c. odora*, Hamilt., *c. lactaria*, Hamilt., et *c. salutaris*, Lour., sont indigènes de l'Asie; leur suc laiteux agit comme un purgatif. Le *tanghinia* de Madagascar, arbre fameux par les propriétés extrêmement toxiques de ses graines, est très-voisin des *cerbera*.

(*Note du traducteur.*)

L'acide sulfurique concentré dissout la péréirine en beau violet, qui passe peu à peu au brun. Étendue d'eau, la liqueur devient d'un vert olive, et par addition d'un peu plus d'eau elle devient d'un vert pré. L'acide nitrique la dissout en rouge de sang, couleur qui passe ensuite au gris brun, et qui disparaît par la dilution.

La péréirine a été vantée comme fébrifuge.

Bébirine et Sépirine (1).

En 1834, *Rodie* découvrit, dans l'écorce du *nectandra Rodici* (grand arbre de Démérary, que les Anglais nomment *bebeeru* et les Hollandais *sepeeri*), un alcaloïde dont il employa le sulfate avec avantage pour combattre les fièvres intermittentes. Cet alcaloïde fut examiné en 1843 par *Maclagan*, qui le trouva composé de deux autres bases : l'une, soluble dans l'éther, fut appelée *bébirine*, et l'autre, insoluble, reçut le nom de *sépirine*. L'une et l'autre se trouvent combinées avec l'acide bébirique, que nous avons déjà décrit.

On épuise l'écorce avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique, et on évapore la liqueur; il se dépose une matière extractive, mêlée d'aiguilles de gypse. La liqueur, filtrée et traitée par l'ammoniaque, donne un précipité gris foncé, contenant les bases unies à du tannin. On le réduit en poudre fine, on le redissout dans l'acide sulfurique étendu, et on traite la solution par du charbon animal : la liqueur filtrée est jaune clair, et a une saveur très-amère. En la traitant par l'ammoniaque, on précipite les bases à l'état blanc, et susceptibles de se conserver à l'air. L'alcool les dissout en laissant quelques flocons bruns; la solution est alcaline et jaune orange; elle laisse, par l'évaporation, une matière brillante, amorphe, résineuse, transparente en couches minces. *Ma-*

(1) Voyez : *Sur l'arbre bebeeru de la Guyane anglaise*, par Duglas-Maclagan. (Annales de Liebig, t. XLVIII, p. 106.)

Notice sur l'arbre bebeeru et sur le sulfate de bebeerine, par Guibourt. (Journal de pharmacie, t. X, p. 89.)

Sur la bebeerine, par Fleitmann. (Annales de Liebig, t. LIX, p. 160.)

Sur la composition de la bebeerine, par Maclagan et Tilley. (Annales de Liebig, t. LV, p. 105.)

(*Note du traducteur.*)

clagan trouva que l'on peut purifier les bases plus promptement, quoique avec perte, en les traitant, après leur première précipitation, par une solution formée de 1 partie d'hydrate potassique et de 16 parties d'eau, qui enlève de l'acide tannique et un dépôt extractif, en même temps qu'une petite quantité de bases. La partie insoluble est presque blanche, et susceptible d'être traitée par l'éther.

On rencontre dans la droguerie un sulfate berbérique tout formé. En précipitant ainsi les bases par l'ammoniaque, on les obtient mêlées d'un peu d'acide tannique; l'on enlève ce dernier en broyant le précipité avec de l'hydrate calcique ou de l'oxyde plombique, et épuisant la masse desséchée par de l'alcool bouillant; après l'évaporation, les bases restent.

Bébirine. On fait bouillir la masse sèche et pulvérisée, à plusieurs reprises, avec de l'éther exempt d'alcool et d'eau : la plus grande partie du liquide se colore en jaune. La bébirine se dissout difficilement dans l'éther : on continue l'opération jusqu'à ce que l'éther n'enlève plus rien. Après l'évaporation de l'éther, la bébirine reste sous forme d'une masse jaune; pour la purifier, on la redissout dans l'alcool, et on traite la liqueur par le charbon animal; après l'évaporation, elle reste à l'état d'une matière amorphe, jaune, facile à détacher du verre, en écailles translucides, brillantes.

La bébirine est jaune citron, amorphe, d'une saveur fortement amère, un peu résineuse; dissoute dans l'acide sulfurique, elle développe une odeur de résine. Elle a une forte réaction alcaline, et exige pour se dissoudre 6650 parties d'eau froide. Elle se dissout dans 5 parties d'alcool anhydre et dans 13 parties d'éther. Elle se dissout aussi dans l'alcool hydraté.

Maclagan et *Tilley* ont analysé la bébirine, et contrôlé le poids atomique par l'analyse du sel double platinique.

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	35	71,957		
Hydrogène. . . .	40	6,831	Ammoniaque.	5,816
Nitrogène.	2	4,791	Copule.	94,184
Oxygène.	6	16,421		

Poids atomique : 3653,86. Formule : $\ddot{N}\,H^3 + C^{35}H^{34}O^6 = be\,Ak$.

Cette composition est exactement celle de la morphine, avec laquelle la bébirine est identique, supposé que les analyses soient exactes.

Les *sels bébiriques* sont jaunes et d'une saveur amère. Ils sont incristallisables, et forment des masses amorphes. Le chlorure bébirique donne des précipités de sels doubles avec les chlorures ferrique, cuivrique, mercurique, platinique et aurique. Les sels doubles platiniques renferment 19,782 pour cent de platine. Ils sont, jusqu'à un certain degré, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool ; ils se déposent par le refroidissement, sans le moindre indice de cristallisation.

La *bébirine* s'altère par l'action de l'acide nitrique. Quand on mêle une solution de sulfate bébirique avec de l'acide nitrique froid, la bébirine se précipite en grande partie sans altération. Bouillie avec de l'acide nitrique, elle se transforme en un corps qui ressemble beaucoup à l'acide nitropicrique.

Sépirine. On reprend par l'alcool la partie insoluble de l'éther, on traite la solution par du charbon animal, on la filtre et on l'évapore : la sépirine se dépose en écailles brillantes, d'un rouge brun, sans indice de cristallisation. Elle est très-soluble dans l'alcool, même hydraté, et se dissout peu dans l'eau. Ses sels restent, par l'évaporation, sous forme d'une masse amorphe, d'un brun olive, qui se détache du verre en paillettes brillantes.

HARMALINE et HARMINE (1).

Les semences du *peganum harmala*, plante très-commune dans les steppes de la Russie méridionale (où l'on s'en sert en teinture), renferment des alcaloïdes qui participent à la formation de la matière colorante rouge qui s'y trouve. C'est sous ce rapport que ces alcaloïdes ont été étudiés par *Goebel* et par *Fritzsche.* Ce der-

(1) Voyez : *De l'extraction de la matière colorante rouge des graines du peganum harmala*, par Goebel. (Journal de chimie pratique, t. XVI, p. 81.) En allemand.

Sur l'harmaline, par Goebel. (Annales de Liebig, t. XXXVIII, p. 363.)

Sur l'harmaline, par Fritzsche. (Bulletin de l'Académie des sciences de St-Pétersbourg, année 1846.)

Analyse de l'harmaline, par Will et Varrentrop. (Annales de Liebig, t. XXXIX, p. 257.)

(*Note du traducteur.*)

nier trouva, en 1840, dans les graines, un corps cristallin; mais il n'en fit pas connaître la nature. En 1841, *Goebel* annonça y avoir découvert un alcaloïde cristallisable, qu'il appela *harmaline*, et susceptible de se changer en une matière colorante rouge, également basique, nommée *harmala*. Il en donna une courte description, dont il ne publia pas la suite, quoiqu'il l'eût annoncée. *Fritzsche* continua ce travail, et trouva, outre l'*harmaline* indiquée par *Goebel*, un autre alcaloïde, qu'il nomma *harmine*. Tout ce que je dirai de ces bases est emprunté au travail de *Fritzsche*.

Les semences du *peganum harmala* renferment ces alcaloïdes dans l'écorce et dans la pellicule qui la recouvre. Le noyau n'en renferme que très-peu. On réduit ces semences en poudre, et on les épuise par l'eau, mêlée d'un peu d'acide sulfurique ou d'acide acétique; ces acides donnent naissance à des sels solubles. En traitant la solution par la potasse, on obtient un précipité qui, outre les bases en question, renferme encore d'autres matières. *Fritzsche* se sert, par conséquent, d'un autre procédé d'extraction, fondé sur ce que les sels de ces bases sont presque insolubles dans l'eau contenant une certaine quantité de sel marin ou de nitrate sodique. On sature d'abord très-exactement l'acide libre par du carbonate sodique, et on mêle ensuite à la liqueur du sel marin par petites portions successives. Après que ce sel marin s'est dissous en une certaine proportion, les deux bases se séparent à l'état de sels. Le sel qui se dépose, à l'aide du sel marin, dans une solution de sulfate, est un chlorure, tandis que celui qui se dépose à l'aide du nitrate sodique est un nitrate. Le liquide filtré, traité par un alcali, donne un précipité de phosphates terreux.

Les sels ainsi précipités présentent l'aspect d'une matière cristalline brune. On dépouille le précipité de l'eau mère avec une solution du sel employé pour la précipitation, puis on le dissout dans l'eau pure, qui laisse un peu de matière colorante insoluble. La solution est d'un jaune foncé; pour enlever un reste de matière colorante, on la fait bouillir avec du charbon animal. Cependant la liqueur ne devient pas par là tout à fait incolore, parce que le sel harmalique pur est jaune. Si les bases ont été extraites à l'aide de l'acide acétique étendu, il ne faut pas chauffer la liqueur avec du charbon animal, car celui-ci précipiterait une partie des bases.

On chauffe les sels ainsi purifiés jusqu'à + 50° ou 60°, et on

les mêle goutte à goutte avec de l'ammoniaque caustique, en agitant continuellement jusqu'à ce qu'il commence à se produire un précipité. En continuant à agiter sans cesse, le précipité augmente très-vite. Ce qui se dépose à ce moment, c'est l'harmine. Le moindre excès d'ammoniaque précipiterait en même temps un peu d'harmaline, qu'on reconnaît facilement sous un fort microscope : l'harmine ne forme que des cristaux aciculaires, faciles à distinguer, sous un grossissement convenable, de l'harmaline en lamelles. Ce mélange est difficile à constater de cette façon, si l'on n'a pas préalablement éloigné la matière colorante. Dès qu'on aperçoit des cristaux d'harmaline, il faut redissoudre le précipité dans quelques gouttes d'acide, et reprendre la précipitation avec plus de soin. D'ordinaire on réussit à ne précipiter que l'harmaline par l'ammoniaque en excès. Si l'on n'a pas à sa disposition un microscope composé, il faut se servir d'une autre méthode de séparation : on dissout le mélange de bases dans un peu d'acide chlorhydrique ou acétique, étendu d'un peu d'alcool, et on traite la solution par de l'ammoniaque en excès. L'harmine ne tarde pas à cristalliser en longues aiguilles prismatiques, tandis que l'harmaline se dépose en cristaux plus larges, lamellaires. — Les semences renferment environ 3 $\frac{1}{2}$ pour cent de ces bases, savoir, 2,2 d'harmaline et 1,3 d'harmine.

Harmaline. Goebel a décrit cet alcaloïde comme brun; et, en général, on l'obtient avec cette couleur. A l'état pur, il est incolore; mais il est difficile de l'obtenir ainsi, parce qu'il s'altère facilement à l'air.

L'ammoniaque précipite l'harmaline sous forme d'une poudre brune cristalline. On la lave en l'agitant avec de l'eau, et ajoutant de l'acide acétique par petites portions successives, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'harmaline se dissolve. Après avoir complétement saturé l'acide par l'harmaline, la matière brune reste en grande partie non dissoute avec un excès d'harmaline. La solution filtrée, on l'étend d'eau, et on la précipite par du nitrate sodique. Le nitrate harmalique ainsi séparé, on le lave avec une solution concentrée de nitrate sodique, puis on le dissout dans l'eau; on traite la solution à chaud par du charbon animal, jusqu'à lui communiquer une couleur jaune de soufre, puis on la filtre, et on la précipite encore chaude par de l'hydrate potassique en excès. Si l'opération est conduite avec soin, l'harmaline se précipite à l'état

incolore; mais, lavée sur le filtre avec de l'eau aérée, elle ne tarde pas à brunir. Si le précipité n'est pas incolore, il faut répéter l'opération de la même manière. On lave l'harmaline avec de l'eau bouillie conservée dans un vase fermé, on l'exprime fortement, et on la dessèche dans le vide.

L'ammoniaque a une tendance particulière à hâter la coloration de l'harmaline. Cette base, bien qu'elle se précipite blanche, se colore déjà, sans l'eau mère, en brun, et cette couleur se communique aussi à la liqueur. En dissolvant l'harmaline, lavée sur le filtre, dans un acide, la paroi interne du filtre se colore en brun. Lorsqu'on traite une solution étendue d'un sel harmalique par de l'ammoniaque caustique, qu'on ajoute lentement et en agitant sans cesse, de manière que le précipité ne se produise pas tout à coup, l'harmaline se dépose en lamelles ou écailles brunâtres, d'un éclat nacré, quelquefois d'une ligne de longueur.

Pour obtenir l'harmaline en cristaux incolores, il faut beaucoup de détours. Après avoir lavé l'harmaline incolore, précipitée par la potasse, avec de l'eau exempte d'air, on déplace l'eau de lavage par de l'alcool concentré exempt d'air, on introduit la masse dans un matras de verre, on y ajoute une nouvelle quantité d'alcool privé d'air, et on ferme le vase hermétiquement par un bouchon que traverse la branche courte d'un siphon, tandis que la branche longue, en guise de baromètre, a son ouverture bouchée par du mercure. On chauffe ensuite le matras au bain-marie, et on fait bouillir l'alcool jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé par le mercure : une certaine quantité d'alcool s'en va par la même voie, et vient se condenser dans la branche longue du siphon. L'harmaline se dissout en même temps. Dès qu'on voit que les vapeurs alcooliques traversent seules la longue branche, on laisse lentement refroidir le matras : le mercure s'élève dans la longue branche, et s'oppose à ce que l'air n'y pénètre.

L'harmaline cristallise, si l'opération est bien conduite, en rhomboctaèdres incolores, dont les sommets obtus sont remplacés par des faces qui deviennent quelquefois si larges, que les cristaux ressemblent à des lamelles. Les sommets aigus sont également remplacés par des faces, de sorte que l'octaèdre n'offre pas d'angle nettement formé. Le rapport des axes entre eux est = 1 : 1,804 : 1,405.

L'harmaline peut, à une température élevée, se sublimer en

partie; mais la plus grande partie se décompose. Ainsi sublimée, elle est peu soluble dans l'eau, tandis qu'obtenue par voie de précipitation, elle est un peu plus soluble. En examinant, à l'aide du microscope, la dissolution d'un sel harmalique au moment où l'on y ajoute un alcali, on voit que l'harmaline se sépare d'abord sous forme de gouttelettes huileuses qui, si le sel employé était pur, se changent peu à peu en cristaux. Si l'on s'est servi au contraire d'un sel brun, ce phénomène sera très-lent : les gouttelettes, pendant l'agitation, s'attachent à la tige de verre, sous forme de grumeaux résineux, plus ou moins mous, qui deviennent peu à peu cristallins. C'est pourquoi il faut toujours précipiter l'harmaline à chaud : les gouttelettes se changent presque instantanément en cristaux. L'harmaline est très-peu soluble dans l'alcool, tandis qu'elle se dissout abondamment dans l'alcool bouillant; elle se dépose, par le refroidissement, en cristaux plus gros, qui brunissent au contact de l'air. Si l'on fait bouillir l'harmaline en écailles fines dans une quantité d'alcool insuffisante pour la dissoudre, on remarque que la partie non dissoute devient granuleuse. L'harmaline est peu soluble dans l'éther, qui la précipite d'une solution alcoolique saturée. L'essence de térébenthine fraîchement distillée, ou l'huile de citron, dissolvent un peu d'harmaline à la température de l'ébullition ; mais la solution se colore en brun. Si ces huiles contiennent de la résine, l'harmaline se colore sur-le-champ : l'huile de térébenthine devient rouge, et l'huile de citron brune. L'huile de pétrole rectifiée bouillante dissout aussi un peu d'harmaline, qui cristallise par le refroidissement; mais ni l'huile ni les cristaux ne se colorent par un long séjour à l'air.

L'harmaline, préparée par *Goebel*, fut d'abord analysée par *Varrentrapp* et *Will*. Les nombres en centièmes étaient tout à fait exacts, mais la formule $= C^{24} H^{26} N^{4} O$ ne l'était pas. *Fritzsche* analysa ensuite l'harmaline ainsi que le chlorure harmalique et le sel double platinique, et il en déduisit une autre formule. D'après ces analyses, l'harmaline a pour composition :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	27	73,672		
Hydrogène.	28	6,346	Ammoniaque.	7,719
Nitrogène.	4	12,717	Copule	92,281
Oxygène.	2	7,265		

Poids atomique : 2753,08. Formule : $\overline{N}H^3C^{27}H^{22}N^2O^2 = hml\,Ak$. Les *sels harmaliques* purs sont jaune de soufre, et ont une saveur amère. Leur solution aqueuse a la même couleur.

Chlorure harmalique, *hml* Am $\overline{C}l$. On l'obtient le mieux en versant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dans une solution d'acétate harmalique : le sel se précipite, si l'on s'est servi d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. S'il n'a pas une couleur jaune pure, on le laisse égoutter sur un filtre, et on le redissout dans l'eau ; la matière colorante reste sur le papier. On précipite de nouveau le sel par de l'acide chlorhydrique concentré : le reste de matière colorante demeure dissous dans l'acide. On le laisse ensuite égoutter sur du papier brouillard, et on le dessèche dans le vide sur de la chaux vive. Il faut le mettre soigneusement à l'abri des vapeurs ammoniacales, dont des traces le colorent en brun. Il forme des aiguilles fines prismatiques jaunes, contenant 4 atomes ou 12,3 pour cent d'eau de cristallisation, dont une partie s'en va déjà à une douce chaleur, tandis que le reste ne s'en va qu'à + 100°. A chaud, il est beaucoup plus soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool, et il cristallise, par le refroidissement, en fines aiguilles jaunes. A la température de l'ébullition, l'harmaline chasse l'ammoniaque du sel ammoniac. Quand on fait bouillir l'harmaline brune avec une solution de sel ammoniac, la plus grande partie de la matière colorante reste non dissoute, et la liqueur donne, par le refroidissement, le chlorure harmalique d'un jaune pur.

Chlorure platinico-harmalique, *hml* Am $\overline{C}l$ + Pt $\overline{C}l^2$. Il se précipite, quand on mêle les deux sels ensemble, en flocons jaune clair, qui se changent peu à peu en lamelles microscopiques ; lavés et desséchés, ils forment une poudre jaune légère, contenant 23,172 pour cent de platine.

Le *chlorure mercurico-harmalique* se précipite en flocons clairs, quand on mêle ensemble les chlorures mercurique et harmalique. Il se dépose, par refroidissement, en fines aiguilles prismatiques.

Le *bromure harmalique*, *hml* Am $\overline{B}r$, s'obtient comme le chlorure harmalique, auquel il ressemble tout à fait par son aspect, par sa forme et ses propriétés.

Iodure harmalique, *hml* Am $\overline{I}$. Il se dépose en cristaux déliés d'un jaune citron, quand on verse goutte à goutte de l'iodure potassique dans une solution d'acétate harmalique. Les cristaux

sont si peu solubles, qu'on peut les laver sans perte à l'eau froide.

Cyanure harmalique. Il ne paraît pas exister isolément; car lorsqu'on mêle une solution de sel harmalique avec de l'acide cyanhydrique ou avec du cyanure potassique, il se sépare un corps particulier qui n'a pas encore été étudié; il ressemble à une nouvelle base, contenant les éléments du cyanogène : il se combine avec l'acide chlorhydrique pour former un sel cristallin, d'où l'on peut facilement éliminer de l'acide cyanhydrique, en laissant du chlorure harmalique.

Cyanure ferroso-harmalique. On l'obtient en versant goutte à goutte une solution faible bouillante de cyanure ferroso-potassique dans une solution également faible et chaude de chlorure harmalique : une partie du sel se précipite sur-le-champ à l'état cristallin et coloré en rouge brique, et le reste se dépose lentement en cristaux un peu plus gros. La liqueur ne renferme plus de trace d'harmaline, si l'on a employé le cyanure ferroso-potassique en excès.

Cyanure ferrico-harmalique. On l'obtient, comme le précédent, à l'aide du cyanure ferrico-potassique. Le sel ne se dépose que par le refroidissement, en prismes déliés, d'un vert brunâtre foncé. Les solutions froides séparent des corps oléagineux, qui deviennent peu à peu cristallins. La précipitation de l'harmaline est complète. L'acide chlorhydrique se combine avec l'harmaline des deux sels, et élimine du cyanure ferroso-hydrique ou du cyanure ferrico-hydrique.

Le *rhodanure harmalique* se dépose en cristaux déliés d'un jaune clair, quand on traite une solution de sel harmalique par du rhodanure potassique. Après avoir dissous ces cristaux dans l'eau bouillante, le sel se dépose, par refroidissement, en aiguilles fines, aplaties, d'un éclat soyeux, qui, desséchées, forment une masse feutrée brillante.

Sulfate harmalique, *hml* $\dot{A}m\,\dddot{S}$. On l'obtient en saturant l'acide par l'harmaline en excès. Par l'évaporation dans le dessiccateur, il se dépose en cristaux jaunes radiés ; par l'évaporation à l'aide de la chaleur, il forme un vernis jaune, transparent. Par un excès d'acide sulfurique, on obtient un sel très-soluble, cristallisable en aiguilles jaunes.

Sulfite harmalique. On l'obtient en saturant l'acide sulfureux

par de l'harmaline; une partie se sépare sous forme d'une poudre jaune, tandis que la plus grande partie reste dans la dissolution, qui, évaporée dans le vide, laisse un vernis jaune, sans indice de cristallisation.

Nitrate harmalique, *hml* $\dot{A}m\ \dddot{N}$. Il est très-soluble dans l'eau, et cristallise en aiguilles. Il est précipité de sa dissolution, tant par l'acide nitrique libre que par le nitrate ammonique. Cependant il ne faut pas le laisser longtemps en contact avec l'acide nitrique libre.

Phosphate harmalique, *hml* $\dot{A}m^2\ \dddot{P} + \dot{H}$. On l'obtient en faisant bouillir l'acide phosphorique avec de l'harmaline en excès. Par le refroidissement, une partie se dépose en cristaux aciculaires, tandis que le reste ne se dépose que par l'évaporation. L'acide phosphorique le précipite de sa dissolution.

Carbonate harmalique. En traitant la solution d'acétate par du carbonate potassique, on ne précipite que l'harmaline; mais quand on mêle une solution concentrée d'acétate avec une solution saturée de bicarbonate potassique, il se dépose peu à peu des cristaux aciculaires de bicarbonate harmalique. Le sel a d'ailleurs peu de consistance. On peut le laver à l'eau glacée, l'exprimer entre des doubles de papier brouillard, et le dessécher complétement à l'air. Mais, exposé encore humide à l'air ou sous l'eau, il perd de l'acide carbonique, pendant qu'il se dépose des cristaux d'harmaline plus gros que ceux du carbonate.

Oxalate harmalique, *hml* $\dot{A}m\ \dddot{C}$. On l'obtient en faisant digérer un excès d'harmaline avec une solution d'acide oxalique. Dans la solution filtrée chaude, le sel se dépose en aiguilles par le refroidissement. L'acide oxalique précipite de la solution un sursel en aiguilles.

Acétate harmalique, *hml* $\dot{A}m\ \bar{A}c$. Il est extrêmement soluble, et se prend, par le refroidissement, en une masse sirupeuse cristalline. La solution dépose, par l'ébullition, de l'harmaline, et, par l'évaporation à l'aide de la chaleur, il se dégage de l'acide acétique.

Chromates harmaliques. a. *Sel neutre*, *hml* $\dot{A}m\ \dddot{C}r$. Il se précipite quand on traite la solution d'un sel harmalique neutre par du chromate potassique. Les liqueurs ne doivent être ni étendues ni

chaudes ; car autrement l'harmaline se précipiterait, pendant qu'il se forme du bichromate potassique ; l'harmaline se sépare alors d'ordinaire sous forme d'une huile. En mêlant une solution, saturée à froid, de chromate potassique neutre avec une solution concentrée d'acétate harmalique, il se précipite toujours un peu d'harmaline, qu'on sépare par le filtre. Lorsque la liqueur ne donne plus de précipité, elle dépose, au bout de quelque temps, du chromate harmalique neutre en petits cristaux jaune clair. Lorsqu'on introduit des cristaux de chromate dans une solution concentrée d'acétate, la liqueur se trouble tout autour des cristaux, et ce trouble disparaît par l'agitation. Après que la liqueur a dissous la plus grande quantité de sel possible, il se sépare, par l'addition d'une plus grande quantité de chromate, une matière épaisse qui s'attache à la baguette et aux parois du verre. On décante ensuite la liqueur, et on dissout la matière épaisse dans un peu d'eau, qui laisse un résidu d'harmaline. Par le repos, le chromate harmalique se dépose en cristaux, parmi lesquels on remarque quelques cristaux d'harmaline. Le mieux est de verser la solution dans l'eau mère décantée, qui diminue la solubilité du sel : celui-ci se dépose pur en aiguilles aplaties. A l'état cristallin, il est si peu soluble, qu'on peut le laver à l'eau. Suivant *Fritzsche*, l'harmaline, ainsi que ses sels, offrent deux états isomériques : dans l'un, ils sont amorphes, oléagineux et assez solubles ; dans l'autre, ils sont cristallins et peu solubles. Le chromate amorphe, si soluble dans l'eau, se change peu à peu en chromate cristallin, en perdant sa solubilité dans l'eau froide.

b. *Bisel*, *hml* Am $\dddot{Cr}^2$. Il se précipite sur-le-champ en employant le bichromate potassique, bien que le dépôt continue encore à se former pendant quelques instants. Le sel est tout à fait anhydre, et supporte + 120° sans se décomposer. A une température plus élevée, il se décompose et se change en harmine, qui se sublime en laissant un résidu brun chromifère. Il se dissout dans l'alcool bouillant mêlé d'eau, et se dépose, par le refroidissement, en cristaux déliés.

Sulfure harmalique, *hml* Am ou *hml* Am $\dot{H}$. Quand on mêle une solution concentrée de sulfhydrate ammonique, convenablement saturée de sulfide hydrique, avec une solution concentrée d'acétate harmalique, le sel se dépose en prismes déliés. Les cris-

taux se conservent bien, sous l'eau mère, dans un vase bien fermé; mais ils se décomposent à l'air en harmaline et en sulfide hydrique, qui se dégage. En séparant les cristaux par le filtre et les traitant par l'eau, on voit qu'une partie se dissout en laissant de l'harmaline et répandant une odeur de sulfide hydrique. Cette solution, si on la mêle à l'eau mère, dépose les mêmes cristaux. Si elle est trop étendue, il ne se déposera peu à peu que de l'harmaline. Cette grande solubilité ne permet pas d'examiner laquelle des deux formules indiquées est exacte. Cependant la formule *hml* $\dot{A}m\ \dot{H}$ est la plus probable.

En mêlant la solution d'un sel harmalique avec une solution de sulfure sodique (on n'en a pas indiqué le degré de sulfuration), il se dépose, dans la liqueur jaune clair, des cristaux jaune orange foncé. Ces cristaux, traités par des acides, cèdent l'harmaline et laissent un résidu sulfuré, indiquant un polysulfure harmalique.

Les transformations de l'harmaline ont été encore peu étudiées. Nous avons vu que l'harmaline brunit à l'air, et donne naissance à un corps brun, semblable à un acide humoïde, et adhérant avec opiniâtreté à l'alcali libre.

Fritzsche a constaté que les acides nitrique et chromique changent l'harmaline en harmine, et, dans certaines circonstances, en chrysoharmine.

Harmine. Cet alcaloïde fut découvert par *Fritzsche* en traitant l'harmaline par l'acide nitrique ou l'acide chromique; il l'appela d'abord *leuco-harmine*, nom qu'il changea ensuite en celui de *harmine.* Nous n'en avons qu'une connaissance très-incomplète. Son extraction des semences du *peganum harmala* a été plus haut indiquée.

On l'obtient en faisant bouillir l'harmaline avec un peu d'acide nitrique, rapprochant la liqueur par l'évaporation, et y ajoutant de l'acide nitrique concentré : le nitrate harmalique se précipite.

On l'obtient aussi en exposant le bichromate harmalique à une température un peu élevée. Il se dépose sur le couvercle du vase un peu d'harmine sublimée. En épuisant le résidu brun poreux par de l'alcool bouillant, on enlève l'harmine, qui cristallise.

L'harmine est incolore, et cristallise en aiguilles. On peut la sublimer en grande partie sans sublimation. Elle est peu ou point

soluble dans l'eau; elle se dissout dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid. *Fritzsche* l'a trouvée composée de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	27	74,346
Hydrogène.....	24	5,490
Nitrogène.....	4	12,833
Oxygène.....	2	7,331

Poids atomique : 2728,12. Formule : $C^{27} H^{18} N^{2} O^{2} = hrm$ Ak. Ce composé ne se distingue de l'harmaline que par deux équivalents d'hydrogène de moins contenus dans la copule, ce qui explique sa formation à l'aide des acides oxydants.

Les *sels harmiques* sont incolores et d'une saveur amère. Ils sont, comme les sels harmaliques, précipités par les acides libres. Du reste, on les a encore peu étudiés.

Fritzsche a décrit, comme produit de transformation de l'harmaline, un autre alcaloïde, sous le nom de

Chrysoharmine. On l'obtient en mêlant une solution aqueuse de sulfate harmalique, d'abord avec de l'alcool, puis peu à peu avec de l'acide nitrique concentré : la chrysoharmine se précipite à l'état de sel jaune abondant. On lave le précipité à l'alcool, puis on le dissout dans l'eau, et on traite la solution par l'ammoniaque : il se précipite de la chrysoharmine pure d'un jaune d'or. Cet alcaloïde se distingue facilement de l'harmaline et de l'harmine, en ce que son sulfate est très-peu soluble dans une liqueur contenant de l'acide sulfurique libre : il se précipite donc par l'addition de cet acide, tandis que les sulfates des autres bases restent dissous.

Goebel et *Fritzsche* ont décrit encore un autre alcaloïde, qui est un produit de transformation des bases renfermées dans les semences du *peganum harmala*. Il a une couleur rouge, et constitue la matière colorante de la plante. *Goebel* lui donna le nom impropre de *harmala*, tandis que *Fritzsche* l'appelle

Porphyrharmine, de πορφύρεος, rouge pourpre. Mode d'extraction : On prend des graines de *peganum harmala*, on en remplit un flacon jusqu'au col, et on y verse de l'alcool à couvrir exactement la couche supérieure des graines. On abandonne ensuite le flacon au repos, ayant soin de remplacer de temps à autre les portions d'alcool qui s'évaporent. Après que la base rouge s'est

formée, on peut l'extraire des semences en ajoutant à l'alcool un acide; mais, par la distillation de l'alcool, la belle couleur pourpre de la liqueur disparaît en passant au rouge brun. Si l'on déverse l'alcool sans addition d'acide, et qu'on traite les graines par de l'acide et de l'eau, on n'enlève pas, à la vérité, complétement la base rouge; mais, en ajoutant de l'ammoniaque à la solution aqueuse acidulée, on peut la précipiter en flocons d'un beau pourpre. Quoi qu'il en soit, il est difficile de l'obtenir exempte de tout mélange d'harmaline.

La porphyrharmine n'a presque pas été encore étudiée. Elle forme des sels rouges, et on peut, sans ou avec des mordants, la fixer sur les étoffes comme une matière colorante. Elle donne des nuances bon teint, depuis le rouge ponceau jusqu'au rouge rose.

Alcaloïdes retirés de l'eschscholzia californica.

En 1844, *Walz* découvrit, dans l'*eschscholzia californica*, trois alcaloïdes particuliers, qu'il décrivit sans les désigner par des noms spéciaux.

1. *Alcaloïde donnant des sels rouges* (1). On l'obtient de la manière suivante : On épuise les racines sèches complétement par un mélange d'acide acétique et d'eau, on évapore la solution rouge jusqu'au quart du volume des racines employées, on filtre la liqueur, et on la traite par l'ammoniaque; le précipité ainsi produit a une couleur violette particulière; après l'avoir bien lavé et désséché à une douce chaleur, on le fait digérer avec l'éther. Puis on fait arriver dans la solution éthérée du gaz acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité rouge clair; on le recueille sur un filtre, et on le lave à l'éther. On le dissout ensuite dans l'eau : la solution est rouge de sang, et dépose une matière résinoïde; l'ammoniaque en précipite la base, que l'on purifie en la redissolvant dans l'éther, la précipitant par l'acide chlorhydrique, l'extrayant par l'ammoniaque et la lavant à l'eau. La base est pure, si l'eau de lavage passe incolore et insipide. Elle offre

(1) Nous proposons de l'appeler *erythraline* (de ἐρυθρός, rouge, et ἅλς, sel).
(*Note du traducteur.*)

l'aspect d'une poudre gris bleuâtre avec une faible teinte violette, et donne des sels cristallins d'un rouge vif.

2. *Alcaloïde incolore, soluble dans l'éther* (1). On l'obtient, comme la base précédente, en épuisant la plante par un mélange d'acide acétique et d'eau, et précipitant par l'ammoniaque. On le lave à l'eau ammoniaquée, jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus. Ainsi lavé, on le dessèche et on le dissout dans l'éther, qui laisse une quantité notable de matière colorante non dissoute. On chasse l'éther par la distillation, on dissout le résidu dans de l'acide acétique, et on l'en précipite par l'ammoniaque, avec laquelle on fait digérer le précipité. On le lave de nouveau, on le dissout dans un acide, on traite la liqueur par du charbon animal, on filtre et on précipite de nouveau. La base est alors sous forme d'une poudre blanche, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; ces solutions ont une saveur très-amère; elles donnent des sels incolores, d'une saveur tout à la fois amère et âcre.

3. *Alcaloïde incolore, amer, soluble dans l'eau, devenant violet par l'acide sulfurique* (2). On le retire de la liqueur d'où les deux bases précédentes ont été précipitées, ainsi que leur eau de lavage. On recueille ces liquides, et on les neutralise exactement par de l'acide acétique. On précipite ensuite la base par de l'acide gallo-tannique; on lave le précipité, on le dessèche, et on le dissout dans de l'alcool de 0,840 densité. On fait digérer la solution avec de l'hydrate calcique, puis on décante le liquide, et on fait digérer l'hydrate avec une nouvelle quantité d'alcool, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. On mêle ensemble ces solutions alcooliques, qui ont une réaction alcaline, et on y fait arriver du gaz acide carbonique, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. On sépare le carbonate calcique par le filtre, on chasse l'alcool par la distillation, et on épuise le résidu par de l'eau bouillante : des traces des deux bases précédentes restent non dissoutes. La solution aqueuse est un peu colorée; on l'évapore jusqu'à siccité, et on redissout le résidu dans l'éther, qui laisse la matière colorante in-

(1) On pourra l'appeler *leucaline* (de λεῦκος, blanc, et ἅλς, sel).

(*Note du traducteur.*)

(2) Nous l'appellerons *iodaline* (de ἰωδής, violet, et ἅλς, sel).

(*Note du traducteur.*)

soluble. La base se dépose par l'évaporation de l'éther. A une douce chaleur, elle coule comme une résine. Dans cet état, elle est assez soluble dans l'eau, et la solution a une saveur forte, amère, désagréable. Au rapport de *Walz*, la solution aqueuse concentrée donne, par l'ammoniaque, un précipité floconneux abondant. Cette réaction semblerait indiquer que la base en question est combinée avec un acide qu'enlève l'ammoniaque, et qu'elle ne se précipite pas dans une liqueur étendue. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther; ces solutions ont la même saveur que la solution aqueuse. Elle forme, avec les acides, des sels solubles, offrant une réaction caractéristique : une solution ne contenant qu'un centième de sel prend, par l'addition de l'acide sulfurique, une couleur violette magnifique.

Berbérine et Berbine (1).

L'épine-vinette (*berberis vulgaris*), et surtout la racine de cet arbrisseau, contiennent deux alcaloïdes, dont l'un fut découvert en 1831 par *Buchner aîné* et *Herberger*, qui le décrivirent avec plus de détails en 1835, sous le nom de *berbérine;* l'autre fut découvert en 1836 par *Polex*, qui l'appela *oxyacanthine*, nom que nous changerons en celui de *berbine*.

Mode d'extraction de la berbérine : On coupe la racine en morceaux, on l'arrose avec de l'eau bouillante, et on l'y fait digérer pendant quelques heures. On décante l'infusion, on remplace la liqueur décantée par de nouvelle eau bouillante, et on répète cette opération encore une fois. On évapore les infusions jusqu'à consistance d'un extrait clair, et on traite cet extrait à plusieurs reprises par de l'alcool de 0,82, tant que celui-ci acquiert encore une saveur amère; après quoi on distille la majeure partie de l'alcool, et on place le résidu pendant 24 heures dans un endroit froid. La berbérine se sépare en cristaux penniformes, dont on laisse s'égoutter l'eau mère glutineuse sur du linge; après quoi on lave

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur la racine du berberis vulgaris*, par E. Herberger. (Repert. f. pharmacie, t. XXXVI, p. 1.)

Sur la racine du berberis vulgaris, par Polex. (Nouvelles Archives de Brandes, t. VI, p. 265.)

(*Note du traducteur.*)

les cristaux avec un peu d'eau froide. On dissout ensuite la berbérine dans l'eau bouillante; la berbérine se dépose de cette solution par le refroidissement. En concentrant de nouveau les eaux de lavage et les eaux mères, on obtient encore une portion de berbérine. Pour la purifier complétement, il faut la dissoudre jusqu'à refus dans l'alcool bouillant, la faire cristalliser par le refroidissement, et répéter ce traitement. On lave les cristaux avec de l'esprit-de-vin froid, et on les fait sécher. La racine fournit 1,3 pour cent de berbérine.

Dans cet état, la berbérine est une poudre légère, d'un beau jaune clair, composée d'aiguilles fines, douées d'un éclat soyeux, lesquelles deviennent d'autant plus grandes qu'on fait refroidir plus lentement la solution. Elle est inodore, donne une saveur amère forte et persistante. Chauffée à + 100°, elle devient rougeâtre, mais reprend sa couleur jaune en refroidissant. Chauffée plus fortement, elle brunit. A + 130°, elle fond en se boursouflant; depuis + 160° à 200°, elle développe l'odeur de la corne brûlée, et laisse un charbon difficile à incinérer. Par la distillation sèche, elle fournit une liqueur jaune qui contient de l'ammoniaque; 500 parties d'eau à + 12° dissolvent une partie de berbérine en jaune. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau chaude. Une solution faible est jaune; celle qui est concentrée a une couleur brun jaune. Ses solutions ne réagissent ni comme les acides ni comme les bases sur le tournesol et d'autres couleurs végétales. Une partie de berbérine exige 250 parties d'alcool froid pour se dissoudre; l'alcool bouillant la dissout en beaucoup plus grande quantité, après quoi elle cristallise par le refroidissement. Elle est insoluble dans l'éther, dans le sulfide carbonique, le pétrole et l'huile pyrogénée rectifiée; mais elle se dissout, principalement à chaud, dans l'huile de lavande, l'huile de térébenthine et les huiles grasses.

Buchner et *Herberger* prirent d'abord la berbérine pour un acide faible; ils ne songèrent donc pas à examiner ses combinaisons avec les acides, c'est-à-dire les sels berbériques, qui sont précipités de leurs solutions aqueuses par les acides, parce qu'ils sont insolubles dans les acides libres. Ils trouvèrent que la berbérine obtenue en précipitant un sel par un acide, et dissoute dans l'eau, est précipitable par une terre alcaline; ils en conclurent que la berbérine s'unit à la terre alcaline pour former un sel peu soluble, dans lequel elle jouerait le rôle d'un acide. En mêlant la solution aqueuse

de berbérine avec la solution d'un sel métallique, ils obtinrent des précipités qu'ils prirent pour des berbérates, tandis que ce sont des combinaisons de sel métallique avec la berbérine, telles qu'en produisent la plupart des alcaloïdes. En 1846, *Fleitmann* fit ressortir l'inexactitude de cette opinion, en montrant, par des recherches plus détaillées, que la berbérine possède toutes les propriétés d'un alcaloïde bien caractérisé, quoique elle n'exerce pas d'action alcaline sur les couleurs végétales.

Fleitmann prépare la berbérine d'après le procédé ci-dessus indiqué. On la précipite, à l'aide de l'acide chlorhydrique, sous forme de chlorure berbérique. On traite ce sel par un faible excès d'acide sulfurique étendu, et on évapore la liqueur jusqu'à ce que tout l'acide chlorhydrique soit éliminé. On dissout ensuite le sulfate, et on mêle la solution avec l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfate barytique, et que la liqueur offre une réaction alcaline. La berbérine reste en solution dans l'eau, à laquelle elle communique une couleur rouge foncé. On précipite l'excès de baryte par du gaz acide carbonique, puis on évapore la vapeur au bain-marie jusqu'à siccité. On traite le résidu par de l'alcool concentré bouillant, et c'est de cette solution concentrée qu'on sépare la berbérine par l'éther. On lave le précipité à l'éther, et on le dissout dans l'eau bouillante, où il cristallise.

Les cristaux ainsi obtenus renferment beaucoup d'eau de cristallisation. A + 100°, ils perdent jusqu'à 19,4 pour cent, en laissant un résidu rouge brun, qui absorbe l'humidité de l'air et prend une couleur jaune. Chauffée à + 120°, la berbérine fond sans perdre plus d'eau qu'à + 100°; elle se prend, par le refroidissement, en une masse résineuse. L'analyse a démontré que la berbérine fondue renferme encore 2 atomes d'eau; mais *Fleitmann* ne réussit pas à déterminer avec exactitude si l'on peut expulser cette eau à une température plus élevée, sans entraîner de décomposition.

Pour déterminer la composition et la capacité de saturation de la berbérine, *Fleitmann* a analysé la berbérine desséchée à + 100°, le chlorure berbérique et le sel double platinique. En voici le résultat :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	42	70,824
Hydrogène.	36	5,043
Nitrogène	2	3,930
Oxygène.	9	20,203

Poids atomique : 4454,74. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{42}H^{30}O^9 = bbr\dot{A}k$. La berbérine rouge brun, desséchée à + 100°, est : $= bbr\,\dot{A}m\,\dot{H}$, c'est-à-dire que c'est de l'hydrate berbérique. La berbérine cristallisée, jaune, renferme 10 atomes ou 19,4 pour cent d'eau de cristallisation, qui s'en vont à + 100°.

Les *sels berbériques* sont jaunes et cristallisables. Ils se conservent assez bien à l'air, tant en dissolution que sous forme solide; et la berbérine est si peu oxydable, qu'elle se combine avec l'acide chlorique pour former un chlorate neutre. Ces sels sont très-solubles dans l'eau, et ils sont précipités, comme les sels harmaliques, quand on mêle la solution avec de l'acide libre, ou qu'on y ajoute un sel à base alcaline. La méthode la plus facile de préparer ces sels consiste donc à mêler la solution aqueuse de chlorure berbérique avec un sel potassique : le nouveau sel berbérique se précipite dans une liqueur aqueuse contenant le chlorure potassique en dissolution.

Chlorure berbérique, $bbr\,Am\,\dot{C}l + 6\,\dot{H}$. On l'obtient en saturant la berbérine par de l'acide chlorhydrique. Dans une solution chaude concentrée, il cristallise en aiguilles déliées jaunes, ayant une faible teinte rouge. A + 100°, il perd 5 atomes ou 8,65 pour cent d'eau; mais le dernier atome ne s'en va pas encore à + 120°. La solution aqueuse de ce sel se prend, par le refroidissement, en une masse de cristaux déliés, quand on y ajoute une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

Chlorure platinico-berbérique, $bbr\,Am\,\dot{C}l + Pt\,\dot{C}l^2$. Il se précipite en flocons jaune clair, quand on mêle ensemble les chlorures platinique et berbérique. Il est si peu soluble dans l'eau, qu'on peut l'y laver sans perte sensible. Il est anhydre, et contient 17,529 pour cent de platine. Il s'altère à l'air humide, en prenant une couleur sale.

La berbérine donne, avec la plupart des chlorures métalliques,

des précipités jaunes, peu solubles dans l'eau; ceux de cuivre et de nickel sont verts. Ce sont des combinaisons du sel métallique avec la berbérine.

En traitant la solution de chlorure berbérique avec les solutions de bromure, d'iodure ou de cyanure potassique, on obtient des précipités de sels doubles en flocons jaunes. Avec le cyanure ferroso-potassique, on obtient le cyanure ferroso-berbérique en flocons verts jaunâtres, qui donne, avec les sels ferriques, du bleu de Prusse; une addition de potasse rétablit la berbérine et le cyanure ferroso-potassique.

Le *sulfate berbérique* est inconnu à l'état neutre. Le *bisel*, *bbr* $\dot{A}m\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$, se dépose peu à peu en petits cristaux jaunes, anhydres, quand on mêle une solution de chlorure berbérique avec de l'acide sulfurique étendu.

Nitrate berbérique, *bbr* $\dot{A}m\,\dddot{N}$. On l'obtient en mêlant le chlorure berbérique avec du nitrate argentique : il se précipite du chlorure argentique, que l'on sépare aussitôt par le filtre. Au bout de quelques instants, le nitrate berbérique se dépose en petites aiguilles d'un jaune clair pur, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Il se dissout dans l'eau chaude, et cristallise par refroidissement.

Nitrate argentico-berbérique. Il se dépose quand on mêle la solution du sel argentique avec une solution de berbérine. D'après *Buchner* et *Herberger*, il renferme 19,25 pour cent d'argent.

Chlorate berbérique, *bbr* $\dot{A}m\,\dddot{Cl}$. Il se précipite quand on mêle une solution de chlorure berbérique avec une solution de chlorate potassique. Il se présente sous forme de flocons volumineux jaune clair, qu'on peut laver à l'eau, tant qu'ils contiennent du chlorure potassique; après quoi ils commencent à se dissoudre. Le sel est soluble dans l'eau pure aussi bien que dans l'alcool : il s'y dépose en cristaux jaunes, d'une nuance verdâtre. Il détonne par la chaleur et sous le choc du marteau.

Chromate berbérique. On ne le connaît pas à l'*état neutre*. Le *bichromate*, *bbr* $\dot{A}m\,\dddot{Cr}^2$, se précipite quand on mêle une solution de chlorure berbérique avec une solution de bichromate potassique. Il présente l'aspect d'une masse volumineuse, jaune, facile

à laver dans l'eau froide. Après la dessiccation, c'est une poudre pesante, d'un jaune clair.

Avec les *acides végétaux*, la berbérine forme des sels cristallins, qu'on n'a pas bien étudiés.

L'*acide gallotannique* précipite la berbérine de ses dissolutions.

Transformations de la berbérine. 1. *Action de l'air.* Bien que la berbérine, soit isolée, soit combinée avec les acides, résiste à l'influence de l'air, elle absorbe, à l'état humide, l'oxygène, en se colorant en brun, quand on la mêle avec la potasse ou l'ammoniaque. Il se transforme par là en un corps foncé, humoïde, qui se combine avec l'alcali, d'où on peut le précipiter par un acide. Par l'ébullition avec un excès de potasse, il se développe de l'ammoniaque.

2. *Action du chlore.* Lorsqu'on conduit du gaz chlore dans sa solution, il se forme un précipité brun, tandis que la liqueur devient brun pâle. Le précipité brun est insoluble dans l'eau, partiellement soluble dans l'alcool bouillant et complétement dans la potasse caustique ; les acides le précipitent de nouveau de cette dernière solution. Le brôme et l'iode ne paraissent pas exercer d'action sur la berbérine.

3. *Action de l'acide sulfurique concentré.* L'acide sulfurique la dissout en vert olive ; la solution donne avec l'eau un précipité brun, insoluble dans l'alcool et l'éther, mais soluble dans les alcalis caustiques.

4. *Action de l'acide nitrique concentré.* L'acide nitrique la dissout, avec un violent dégagement de vapeurs rouges ; la liqueur, qui est rouge foncé, se décolore à peu près, quand on la chauffe.

Après avoir évaporé la solution jusqu'à consistance sirupeuse, l'eau enlève de l'acide oxalique et de l'acide nitrique en laissant une matière jaune, que l'on peut pétrir comme de la cire. Cette matière est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool, et sa solution donne un précipité avec les sels plombiques ou argentiques.

5. Le *sursulfuré ammonique* donne, avec la solution du chlorure berbérique, un précipité rouge brun, contenant du soufre ; cependant ce n'est pas là un sulfure berbérique, car, dissous dans de l'acide chlorhydrique, il ne dégage point de sulfide hydrique, et la solution donne, au bout de quelque temps, des cristaux jaune rougeâtre, renfermant du soufre. Il se dissout faiblement dans

l'eau, qu'il colore en brun, et cette solution donne, avec l'acétate plombique, un précipité d'un beau rouge, ayant une odeur d'éther sulfhydrique. La solution des cristaux retirés de la liqueur chlorhydrique donne aussi, avec les sels plombiques, un précipité rouge. *Fleitmann* trouva, dans ce corps, 16,83 pour cent de soufre, et il lui attribue les propriétés d'une base.

6. Par l'ébullition, même prolongée, avec l'*hydrate potassique*, la berbérine ne développe pas d'ammoniaque, mais elle fond et vient surnager; après l'évaporation de la liqueur, elle présente l'aspect d'une matière brune, résineuse, d'une saveur amère, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, où elle se dépose en cristaux.

7. Par la *distillation sèche*, la berbérine, soit libre, soit à l'état de sels, surtout à l'état de bichromate, donne une petite quantité d'un sublimé jaune cristallin, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool : la solution alcoolique est précipitée en jaune par l'eau, et en jaune soufre par l'acétate plombique; elle réduit l'argent du nitrate argentique. Elle est rouge vue par réfraction, et verdâtre par réflexion.

La berbérine est une matière colorante jaune, que l'on peut, sans mordant, fixer sur les étoffes de lin, de coton, de laine, et particulièrement sur les étoffes de soie. L'emploi du sel stannique, comme mordant, rend la couleur plus belle et plus stable.

Berbine (*oxyacanthine*). On la rencontre principalement dans l'écorce de la racine de l'épine-vinette. Pour l'en extraire, on coupe la racine en petits morceaux et on l'épuise par l'alcool, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. On mêle ensuite la solution alcoolique avec 1 $\frac{1}{8}$ d'eau, et on la distille jusqu'à ce qu'il ne reste plus que de l'eau : il se dépose une résine que l'on sépare par le filtre. Le liquide filtré, on l'évapore, et on s'arrête lorsqu'une goutte, posée sur une lame froide, donne des cristaux de berbérine : par le refroidissement de la liqueur, la berbérine cristallise. On filtre l'eau mère, et on la traite par du carbonate sodique : la berbine se précipite. On la lave, on la dissout dans de l'acide sulfurique étendu, on fait bouillir la liqueur, pour la décolorer, avec du charbon animal, et on la traite de nouveau par du carbonate sodique : la berbine se précipite sous forme d'une poudre blanche; il faut la conserver soigneusement à l'abri de la lumière di-

recte du soleil, car autrement elle se colorerait d'abord en jaune, puis en brun. Elle a une saveur amère, fond par la chaleur, et se décompose avec dégagement de produits ammoniacaux. Elle est presque insoluble dans l'eau; mais elle est assez soluble dans l'alcool, même très-hydraté. Elle se dissout dans l'éther, aussi bien que dans les huiles grasses et volatiles. Les solutions ont une réaction alcaline sur le papier de tournesol faiblement rougi. — La berbine n'a pas été analysée. Avec les acides, elle forme des sels amers, et elle en est précipitée par l'acide gallotannique. Les chlorure, sulfate et nitrate berbiques cristallisent en aiguilles déliées. Les sels à acides végétaux ne paraissent pas susceptibles de cristalliser.

Tous les alcaloïdes jusqu'ici décrits contiennent de l'oxygène dans leur copule; ceux dont nous allons parler maintenant en sont privés. Si la copule est constituée par un carbure hydrique, l'alcaloïde, à l'état anhydre, sera le plus souvent liquide, volatil, et d'une odeur forte, pénétrante, désagréable. On peut distiller ces bases, soit isolément, soit avec de l'eau. Nous n'en connaissons jusqu'à présent que deux dans la nature organique, savoir, la nicotine et la conéine, bien que leur nombre soit probablement beaucoup plus considérable. Mais on peut en produire plusieurs artificiellement.

Nicotine (1).

Cette base existe dans le tabac, qui paraît la contenir à l'état d'acétate, et lui devoir son âcreté et son action narcotique. Elle a été découverte, en 1829, par *Posselt* et *Reimann*, qui l'ont ex-

(1) Voyez : *Analyse du tabac à larges feuilles*, par Vauquelin. (Annales de chimie, t. LXXI, p. 139.)

Sur le tabac, par Buchner. (Repert. f. pharmacie, t. XXXII, p. 361.)

Examen chimique du tabac, et préparation du principe actif de cette plante, par Posselt et Reimann. (Journal de Geiger, t. XXIV, p. 138.)

Sur la nicotine, etc., par Posselt et Reimann. (Archives de Brandes, t. XXXI, p. 247.)

Sur la nicotianine et ses combinaisons, par Edm. Davy. (Philosoph. Magazine, novembre 1835, p. 293.)

traite de différentes espèces de *nicotiana*, savoir : du *nicotiana tabacum*, du *macrophylla rustica* et *glutinosa*. Elle n'existe pas seulement dans les feuilles ; *Buchner* en a également trouvé dans la graine du tabac. De même que la base suivante, elle se distingue des autres alcalis végétaux par la facilité avec laquelle elle se dissout dans l'eau.

On a indiqué diverses méthodes de préparation de la nicotine. *Reimann* et *Posselt* soumettent à la distillation les feuilles de tabac sèches avec de l'eau mêlée de $\frac{1}{12}$ d'hydrate potassique, jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de saveur âcre. Le produit de la distillation, composé de nicotine et d'ammoniaque, on le sature avec de l'acide sulfurique, et on le distille à une douce chaleur jusqu'à siccité. On épuise le résidu par de l'alcool anhydre, qui dissout le sulfate nicotique, et laisse le sulfate ammonique insoluble. On évapore la solution alcoolique, au bain-marie, jusqu'à siccité ; on mêle le résidu avec une forte lessive de potasse, et on distille le mélange : l'eau et la nicotine passent à la distillation. On enlève la nicotine par l'éther, on la dépouille de l'eau au moyen du chlorure calcique fondu, et on chasse l'éther par la distillation : la nicotine reste colorée en brun, et peut être distillée séparément.

Schloesing indique la méthode suivante : On prépare un extrait aqueux de tabac, qui renferme la nicotine à l'état de sel. On l'épuise ensuite par l'alcool, et on évapore jusqu'à faible consistance d'extrait. On l'agite avec de l'hydrate potassique, qui rend la nicotine libre, qu'on enlève par l'éther ; après la distillation de ce dernier, la nicotine reste colorée et souillée d'eau, d'am-

Mémoire sur la nicotine, par O. Henry et Boutron-Charlard. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 689.)

Sur la composition de la nicotine et de quelques-uns de ses composés, par Ortigosa. (Annales de Liebig, t. XLI, p. 114.)

Sur la composition de la nicotine, par Barruel. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, janv. 1842, p. 224.)

Note sur la nicotine, par Barral. (Annales de chimie et de physique, t. VII, 3e série, p. 151.)

Note sur la nicotine, par Melsens. (Annales de chimie et de physique, t. IX, 3e série, p. 465.)

Recherches sur les produits de la distillation sèche du tabac, par Zeise. (Journal für prakt. chemie, t. XIX, p. 383.)

(*Note du traducteur.*)

moniaque et d'éther. Pour la débarrasser des matières étrangères, on la distille dans un appareil dans lequel on fait passer du gaz hydrogène sec, en maintenant la température, pendant 12 heures, à + 140°. En élevant ensuite la température à + 180°, la nicotine repasse incolore et anhydre. Une livre de bon tabac donne ainsi 50 à 60 grammes de nicotine.

Voici une autre méthode d'extraction : On exprime le suc de 120 livres de feuilles fraîches de *nicotiana tabacum* en fleurs, on fait coaguler ce suc par l'ébullition, on le sépare par filtration du coagulum, et on l'évapore jusqu'à ce qu'il n'en reste que 6 livres. La liqueur obtenue est d'un brun foncé, et d'une saveur très-âcre; on la mêle avec un excès d'hydrate calcique, avec lequel on la laisse en contact pendant plusieurs heures. On la filtre, on la distille, et on traite le produit de la distillation par l'éther, comme je viens de le dire.

Ortigosa prépare la nicotine de la manière suivante : Il épuise les feuilles de tabac par de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique, il évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse, et mêle le résidu brun avec environ $\frac{1}{6}$ de son volume de lessive potassique concentrée ; puis il distille le mélange en ayant soin de remplacer de temps en temps l'eau qui a passé. Le produit de la distillation est une solution de nicotine et d'ammoniaque dans l'eau : la nicotine y surnage sous forme de gouttes brunes oléagineuses. On sature le produit de la distillation avec de l'acide sulfurique, ou mieux encore avec de l'acide oxalique ; on l'évapore jusqu'à siccité, et on épuise le résidu par de l'alcool anhydre qui dissout le sel niccotique et laisse le sel ammoniacal insoluble. On évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse, et on la traite, dans un flacon, par de la potasse caustique et de l'éther, qui dissout la nicotine. On répète le traitement par l'éther jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien ; puis on chasse l'éther par la distillation. Il passe d'abord, à la distillation, de l'éther pur, puis vient un mélange d'éther et d'eau, enfin une huile incolore que l'on recueille à part, et qui devient jaunâtre à la fin de la distillation. Cette huile, c'est la nicotine, mais souillée encore d'un reste d'alcool ou d'éther, qu'on ne pourrait enlever par la potasse sans altérer profondément la nicotine. Ainsi obtenue, la nicotine est incolore, semblable à une huile douée d'une forte odeur de ta-

bac, et susceptible d'être distillée à + 100°, en laissant une résine brunâtre, soluble dans l'alcool.

Barral indique le mode de préparation suivant : On épuise les feuilles de tabac par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique ; on concentre la solution, par l'évaporation, jusqu'à la moitié de son volume, et on la distille avec de l'hydrate potassique. Le produit de la distillation renferme de la nicotine qu'on enlève par l'éther. On chauffe la solution éthérée jusqu'à ce que la plus grande partie de l'éther ait passé à la distillation, et on abandonne le résidu, pendant quelques semaines, à un endroit chaud ; on le chauffe à la fin jusqu'à + 140° : il se dégage de l'ammoniaque et des traces de quelques mélanges volatils. On mêle ensuite le liquide, ainsi concentré, avec de l'hydrate potassique, et on le distille, au bain d'huile, à + 190°, dans un courant lent de gaz hydrogène pur et sec : la nicotine qui passe est un peu colorée ; on la décolore par une rectification dans le gaz hydrogène.

La nicotine a les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, assez mobile, d'une forte odeur de tabac, tout à la fois piquante et désagréable. Sa saveur est âcre, brûlante, et persiste longtemps. Son poids spécifique est, suivant *Henry* et *Boutron*, = 1,048. La nicotine ne se solidifie pas à — 10°. A + 100°, elle répand, à l'air, une vapeur visible, et entre + 100° et 200° on peut la distiller, sans ébullition. Ceci s'effectue le mieux à + 100°, dans une atmosphère exempte de gaz oxygène. A + 250°, l'ébullition s'établit ; mais une partie notable de nicotine se décompose, et on obtient un produit de distillation brun, tandis qu'il reste du charbon dans la cornue. Avec de l'eau, on peut la distiller comme une huile volatile : elle se dépose sous forme de gouttes oléagineuses. Mais alors, pour empêcher la nicotine de brunir, il faut opérer, à l'abri du contact de l'air, dans un appareil de gaz hydrogène. La nicotine est inflammable ; elle brûle le mieux avec une mèche, en donnant une flamme claire et fuligineuse. Elle a une forte réaction alcaline sur le papier de tournesol et sur le curcuma ; elle se dissout assez notablement dans l'eau. La nicotine préparée d'après la méthode d'*Ortigosa*, et qui est souillée d'éther, dissout la moitié de son poids d'eau en formant un liquide limpide, oléagineux, qui se trouble par l'addition d'un peu d'eau, en déposant de la nicotine hydratée. La nicotine est miscible, en toutes pro-

portions, avec l'alcool et l'éther ; ce dernier l'extrait de la solution aqueuse. Elle est peu soluble dans l'essence de térébenthine, mais elle se dissout dans l'huile d'olives, d'où l'on peut l'extraire par des acides.

Barral et *Ortigosa* ont analysé la nicotine, et sont arrivés tous deux à des résultats concordants. Le premier a analysé la nicotine anhydre et le sel double platinique ; le dernier n'a analysé que le sel double platinique. En voici les résultats :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	73,209
Hydrogène.....	16	9,730
Nitrogène.....	2	17,061

Poids atomique : 1026,10. Formule : $NH^3 + C^{10} H^{10} = nic$ Ak. Il est évident que la nicotine hydratée est : $= nic$ Ȧm Ḣ, dont on n'a pas encore déterminé le nombre d'atomes d'eau.

D'après une analyse de *Melsens*, la nicotine renfermerait un équivalent d'hydrogène de moins que dans les résultats ci-dessus indiqués. Mais ce chimiste paraît s'être servi d'un échantillon de nicotine altéré par l'influence de l'air. Cependant *Schlössing* dit que son analyse s'accorde parfaitement avec celle de *Melsens*, et qu'il a obtenu $C^{10} H^{14} N^2$. Mais cette formule ne représente que $\frac{1}{2}$ atome de nicotine ; car 1 atome d'acide sulfurique forme, avec $2 C^{10} H^{14} N^2$, un sel complétement neutre, n'offrant aucun indice de réaction alcaline ; et si l'on mêle une solution de chlorure barytique avec une quantité pesée de nicotine, et qu'on y fasse arriver du gaz acide carbonique jusqu'à dissolution de nicotine, il se précipite le double de carbonate barytique que n'indique la formule $C^{10} H^{14} N^2$. Quoi qu'il en soit, ceci est en quelque sorte en contradiction avec l'analyse du sel double platinique, qui a une plus grande autorité.

Les *sels nicotiques* se distinguent par leur saveur brûlante de tabac. Ils sont très-solubles dans l'eau, et ordinairement déliquescents, de manière qu'il est difficile de les faire cristalliser. Ils sont assez solubles dans l'alcool, mais la plupart paraissent être insolubles dans l'éther.

Le *chlorure nicotique*, *nic* Am Cl, cristallise en longues fibres,

quand on sature la nicotine libre par du gaz acide chlorhydrique sec. On peut ensuite le sublimer à une température inférieure au point d'ébullition de la nicotine. Il est insoluble dans l'éther, et déliquescent à l'air.

Chlorure mercurico-ammonique, Hg Cl + *nic* Ak. Il se précipite sous forme d'une poudre cristalline, quand on mêle la solution aqueuse du chlorure mercurique avec une solution aqueuse de nicotine. Il fond au-dessous de + 100°, en jaunissant et s'altérant. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther, mais un peu soluble dans l'alcool.

Chlorure platinico-nicotique, *nic* Am Cl + Pl Cl^2. Il forme un précipité jaune cristallin, en mêlant ensemble les solutions un peu concentrées des deux sels. Il est un peu soluble dans l'eau et dans une liqueur étendue; mais, au bout de quelques heures, il ne se dépose pas sur-le-champ en prismes rhomboïdaux, quadrilatères, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce moyen pourrait être employé pour purifier la nicotine contenant de l'ammoniaque : on la dissout dans un excès d'acide chlorhydrique, on y ajoute de l'eau, puis un excès de chlorure platinique : le sel platinique ammoniacal se précipite sur-le-champ, et on le sépare par le filtre; après quoi le sel double nicotique cristallise. On en retire la nicotine par de l'hydrate potassique concentré; on la sépare ensuite par la distillation ou par l'éther. Le sel double renferme 34,245 pour cent de platine.

D'après *Barral*, le chlorure nicotique donne, avec plusieurs chlorures métalliques, des sels doubles cristallins. Les sels doubles avec les chlorures stannique et mercurique sont incolores; celui obtenu avec le chlorure ferrique est brun jaunâtre.

Le *biiodure nicotique* se précipite en brun kermès, quand on mêle un sel nicotique avec une solution de biiodure potassique.

Sulfate nicotique, *nic* $\dot{A}m\,\dddot{S}$. Il ne cristallise pas : il se dessèche en une masse saline amorphe, inodore.

Le *phosphate nicotique* se dépose sous forme de lamelles larges, dans une solution sirupeuse.

L'*oxalate nicotique* est très-soluble, et peut s'obtenir en cristaux.

Le *tartrate nicotique* est très-soluble, et cristallise en grains.

L'*acétate nicotique* offre l'aspect d'un sirop incristallisable.

Transformations de la nicotine. La nicotine absorbe peu à peu l'oxygène de l'air : elle devient brune, sirupeuse. On n'a pas encore étudié la nature de cette altération ; de même qu'on ignore les altérations que lui font éprouver les corps halogènes, et les acides sulfurique et nitrique concentrés.

La nicotine est un poison violent. Une seule goutte suffit pour tuer un gros chien. A dose plus faible, elle agit comme un narcotique. Le tabac lui doit son action. La nicotine s'en va avec la fumée du tabac. En condensant, dans un appareil convenable, la fumée de feuilles de tabac allumées, *Melsens* obtint de la nicotine pure : 30 grammes pour 4 $\frac{1}{2}$ kilogr. de tabac, c'est-à-dire $\frac{2}{3}$ pour cent du poids du tabac.

Schloesing indique la méthode suivante, comme parfaitement propre à s'assurer de la quantité de nicotine contenue dans le tabac. On épuise, dans l'appareil d'extraction de *Robiquet*, 10 grammes de tabac par de l'éther qui a absorbé du gaz ammoniac ; en faisant bouillir le solutum éthéré, on chasse toute l'ammoniaque, sans perdre de nicotine. On évapore ensuite l'éther presque complétement, et on neutralise le résidu exactement par de l'acide sulfurique étendu : d'après la quantité d'acide employé, on calcule la quantité de nicotine, mais en doublant le poids atomique. De cette manière il trouva, dans du tabac français récolté dans les départements du Lot et de Lot-et-Garonne, environ 7 à 8 pour cent de nicotine ; dans celui de Virginie et de Kentucky, de 6 à 7 pour cent, et dans celui de Maryland et de la Havane, environ 2 pour cent. Le tabac à priser ne renferme que 2 pour cent de nicotine.

Conéine (1).

Cet alcaloïde existe dans le *conium maculatum.* Il a été annoncé pour la première fois par *Gieseke*, en 1828 ; mais c'est *Geiger* qui, le premier, l'a obtenu à l'état pur et isolé. Il ne faut pas le confondre avec la *cicutine*, extraite du *cicuta virosa.*

(1) Voyez : *Sur le principe actif de la ciguë,* par L. Gieseke. (Archives de Brandes, t. XX, p. 97.)

Sur les propriétés toniques de la ciguë et de son alcaloïde, par R. Christison. (Annales de Liebig, t. XIX, p. 58.)

La manière la plus facile de se le procurer consiste à broyer les graines, à les mêler avec 4 à 6 fois son poids d'eau, et, après y avoir ajouté une quantité de lessive potassique concentrée égale à $\frac{1}{4}$ du poids des graines, à distiller le mélange aussi longtemps qu'il passe une eau alcaline, odorante. Le produit de la distillation est neutralisé par de l'acide sulfurique, évaporé, à une douce chaleur, en consistance sirupeuse, et le résidu traité à plusieurs reprises par un mélange de 1 partie d'éther et 2 parties d'alcool à 90 centièmes, jusqu'à ce que ce mélange ne dissolve plus rien. Le sulfate conéique se dissout, et il reste du sulfate ammonique. On élimine l'éther et l'alcool par la distillation, et, après avoir ajouté de l'eau au résidu, on fait évaporer la liqueur au bain-marie, jusqu'à ce que toutes les traces d'alcool aient disparu; ensuite on mêle la liqueur, dans une cornue, avec une quantité de lessive potassique égale à la moitié de son poids, et on la distille rapidement dans un bain de chlorure calcique dissous, en recueillant le produit de la distillation dans un récipient entouré d'un mélange frigorifique. La conéine passe, sous la forme d'une liqueur oléagineuse, avec une liqueur qui est une solution de conéine dans l'eau. Cette dernière est séparée de la conéine, recohobée, mêlée avec de l'hydrate potassique pour retenir l'eau, et distillée jusqu'à ce qu'il ne se condense plus de conéine oléagineuse.

On ne peut employer la même méthode pour extraire la conéine de la plante fraîche récoltée peu de temps avant la floraison.

La conéine obtenue de cette manière contient encore un peu d'eau et d'ammoniaque. Pour la débarrasser de l'eau, on la laisse en contact avec du chlorure calcique fondu, puis on la distille rapidement dans un appareil sec, entièrement dépouillé d'air, et muni d'un récipient entouré d'un mélange frigorifique. Pour enlever l'ammoniaque au produit de la distillation, on le place dans

Sur le conium maculatum et son principe actif, par Geiger. (Archives de Brandes, t. XXXIX, p. 230.)

Notice sur la conéine de M. Geiger, par Deschamps. (Journal de pharmacie, t. XXI, p. 77.)

Note sur la conéine, par Deschamps. (Journal de pharmacie, t. XXII, p. 234.)

Recherches sur l'alcalinité de la conéine, par Boutron-Charlard et O. Henry. (Annales de chimie et de physique, t. LXI, p. 337.)

Sur la composition de la conéine, par Ortigosa. (Annales de Liebig, t. XLII, p. 313.)

(*Note du traducteur.*)

le vide sur de l'acide sulfurique : l'ammoniaque se dégage en grosses bulles. Du moment où le dégagement des bulles a cessé, on retire la conéine pour la conserver dans un vaisseau qu'on en remplit entièrement et qu'on bouche exactement; le mieux est de se servir à cet effet de tubes de verre qu'on scelle à la lampe.

La conéine pure forme une liqueur oléagineuse, incolore, transparente, d'un poids spécifique de 0,89, douée d'une odeur pénétrante, désagréable, suffocante, qui, à une petite distance, irrite les yeux et cause des vertiges. A une grande distance, elle exhale une odeur d'urine de souris, comme la plante elle-même. Elle a une saveur extrêmement âcre, désagréable et analogue à celle du tabac, ne dilate pas la pupille, ne réagit pas à la manière des alcalis tant qu'elle est sèche, mais devient fortement alcaline du moment où elle se trouve en contact avec de l'eau. Elle produit sur le papier une tache graisseuse qui se dissipe peu à peu. Distillée à l'abri du contact de l'air, elle passe sans altération. Elle bout à + 212°. Distillée à l'état d'hydrate, elle se décompose partiellement, en laissant un résidu résineux. Elle est inflammable, et brûle comme une huile volatile. Elle dissout de l'eau, mais elle en dissout davantage à froid qu'à chaud. Voilà pourquoi lorsqu'on chauffe la conéine aqueuse, par exemple lorsqu'on entoure de la main le flacon qui la renferme, elle dépose de l'eau et se trouble. A la température moyenne de l'air, elle absorbe $\frac{1}{4}$ de son poids d'eau; à — 6°, elle en dissout un poids plus grand que le sien. A une température plus élevée, il s'en sépare de l'eau qui tombe au fond. 100 parties d'eau dissolvent 1 partie de conéine à + 15 degrés. A une température plus basse, l'eau en dissout davantage ; c'est pourquoi cette solution se trouble aussi par la chaleur. La solution a une saveur âcre, et elle réagit à la manière des alcalis. La conéine se mêle en toute proportion avec l'alcool. La solution d'une partie de conéine dans 4 parties d'alcool n'est pas troublée par l'eau. La conéine exige six parties d'éther pour se dissoudre. Les huiles grasses et volatiles la dissolvent également. Les alcalis n'augmentent pas sa solubilité dans l'eau.

La composition de la conéine a été déterminée par *Ortigosa*, qui a analysé la conéine anhydre ainsi que le sel double platinique. En voici le résultat :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	16	76,841		
Hydrogène	30	11,968	Ammoniaq.	13,585
Nitrogène.	2	11,191	Copule . . .	86,415

Poids atomique : 1564,18. Formule : $\overline{N}H^3 + C^{16}H^{24} =$ *con* Ak. *Ortigosa* trouva par le calcul 32 atomes d'hydrogène ; mais l'expérience ne s'accorde pas bien avec le calcul. Peut-être a-t-il voulu représenter les atomes d'hydrogène par le double des atomes de carbone.

Sels conéiques. La conéine est une forte base salifiable. Sa solution aqueuse précipite l'oxyde stanneux et l'oxyde ferrique de leurs sels. Elle forme des sels parfaitement neutres, dont les dissolutions doivent être évaporées dans le vide, puisque le contact de l'air décomposerait la base. Plusieurs d'entre eux cristallisent, mais difficilement. A l'état sec, ils n'ont pas d'odeur ; mais leur solution dans l'eau donne une légère odeur de la base. Ils ont une saveur âcre et désagréable. Ils sont tous solubles dans l'eau, et plusieurs d'entre eux se liquéfient très-promptement à l'air. Ils sont dissous par l'alcool et par un mélange d'alcool et d'éther, mais non par l'éther pur. La teinture d'iode colore leurs dissolutions en jaune safran et les trouble ; mais le précipité ne tarde pas à disparaître, après quoi elles se clarifient de nouveau. Le chlorure platinique et l'infusion de noix de galle en précipitent des flocons. Les alcalis développent l'odeur de conéine. Au contact de l'air, la solution d'un sel conéique devient d'abord rouge ou violette, puis verte ou bleue foncée ; mais l'addition d'un alcali fait disparaître la couleur, et reproduit l'odeur de conéine. Par l'évaporation au moyen de la chaleur, l'oxyde combiné avec l'ammoniaque se décompose, l'ammoniaque devient libre dans la liqueur, et il se précipite des flocons bruns. Si on traite alors la liqueur par un alcali fixe, il se dégage de l'ammoniaque et de la conéine, et il se précipite une masse résineuse d'un brun foncé, amère, inodore et non vénéneuse.

Chlorure conéique, *con* Am Cl. *Liebig* plaça sous la cloche d'une pompe pneumatique deux verres contenant respectivement de l'acide chlorhydrique fumant, et de la conéine exempte d'ammoniaque. En peu de temps ces corps s'étaient neutralisés, et il

trouva, dans les deux verres, un sel incolore, en feuilles larges, qui se liquéfiait promptement à l'air, mais qui, par l'évaporation au moyen de la chaleur, reprenait la forme de cristaux feuilletés, en éprouvant toutefois, de la part de l'air, le changement de couleur mentionné plus haut.

Chlorure mercurico-conéique. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche, quand on traite la solution du chlorure mercurique avec une solution aqueuse de conéine. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il fond au-dessous de + 100°, en jaunissant et s'altérant.

Chlorure platinico-conéique, *con* $\dot{A}m\,\dot{C}l + Pt\,\dot{C}l^2$. Il est d'un beau jaune orange, et assez soluble dans l'eau. On l'obtient le mieux par le mélange des solutions aqueuses des chlorures platinique et conéique; il se précipite, et on peut le laver à l'alcool. Il contient 29,77 pour cent de platine.

Sulfate conéique, *con* $\dot{A}m\,\dddot{S}$. On ne l'a pas obtenu à l'état sec. *Ortigosa* dit qu'en mêlant la solution de ce sel avec une solution de sulfate aluminique, et abandonnant le mélange à l'évaporation spontanée, on obtient des octaèdres réguliers = *con* $\dot{A}m\,\dddot{S} + \dddot{A}l\,\dddot{S}^3 + 24\,\dot{H}$, c'est-à-dire un alun ammoniacal, copulé avec $C^{16}\,H^{24}$.

Quand on mêle une solution de sulfate cuivrique avec une solution aqueuse de conéine, il se forme un précipité de sulfate cuprico-conéique, très-peu soluble dans l'eau, et assez soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Nitrate conéique. Sa dissolution évaporée à l'air laisse un extrait brun, déliquescent, dans lequel on trouve des aiguilles et des grains cristallins.

Le *tartrate conéique* se trouble pendant l'évaporation; il se colore en vert ou en brun, et laisse un résidu qui offre des traces d'une cristallisation grenue. Lorsqu'on le redissout dans l'eau, il laisse déposer des flocons bruns.

L'*acétate conéique* se dessèche à l'air en une masse brunâtre, semblable à un vernis, qui, redissoute, dépose un résidu brun.

Le *gallotannate conéique* est un précipité blanc, floconneux.

Transformations de la conéine. L'hydrate conéique brunit peu à peu à l'air, en devenant résinoïde : ce changement est plus rapide par la chaleur; mais la présence de l'hydrate potassique ne l'accélère pas. La matière brune, ainsi formée, paraît être une

base; on pourra l'appeler *apoconine*. Lorsqu'on la dissout dans l'alcool et qu'on la précipite ensuite par l'eau, elle a, après l'avoir lavée, les propriétés suivantes : elle est noire ou brun foncé, d'une saveur amère, mais non âcre, conserve longtemps un état mou dû à l'eau qu'elle retient, mais durcit après la dessiccation complète. Elle retient opiniâtrément une petite quantité de conéine qui lui communique son odeur. Elle est très-fusible et très-inflammable. Elle tombe au fond de l'eau. Bouillie avec ce liquide, elle surnage, en absorbe une petite quantité, devient visqueuse et demi-liquide. 720 parties d'eau en dissolvent environ 1 partie. Très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. Ses solutions dans l'eau et l'alcool réagissent à la manière des alcalis; on ignore si cette réaction est due à de l'ammoniaque, à de la conéine, ou à des propriétés basiques particulières. Les acides la dissolvent; ces solutions s'altèrent plus profondément sous l'influence de l'air.

Par l'action du *chlore*, la conéine devient d'abord verte, puis brune, extractiforme et épaisse. Par l'*iode*, elle devient d'abord rouge de sang, puis d'un vert olive foncé avec un éclat métallique, rouge foncé vue par transmission, et épaisse comme un extrait. Par l'*acide sulfurique concentré*, elle devient d'abord rouge pourpre, puis vert olive. Par l'*acide nitrique concentré*, elle devient rouge de sang, elle s'échauffe ensuite, développe violemment des vapeurs rouges, et prend une couleur jaune orange. Par le *gaz acide chlorhydrique anhydre*, elle s'échauffe, et devient d'abord rouge pourpre, puis bleu indigo.

La conéine est un poison très-énergique. Les sels sont aqueux, moins vénéneux que la base libre. On n'en a pas encore trouvé d'applications.

ALCALOÏDES PRODUITS ARTIFICIELLEMENT.

On obtient, par des voies chimiques artificielles, des bases semblables à celles qui existent naturellement formées dans la nature.

Pendant la distillation des matières organiques nitrogénées, il se produit de l'ammoniaque qui se combine en partie avec l'acide carbonique pour former du carbonate ammonique, et en partie

avec des produits de décomposition, servant de copule à de nouvelles bases dont nous allons parler.

Le premier alcaloïde artificiel fut découvert en 1826, par *Unverdorben*, dans les huiles empyreumatiques ammoniacales, que l'on obtient par la distillation des matières animales, telles que l'huile de corne de cerf, l'huile de *Dippel*, etc.

Plus tard, *Runge* découvrit d'autres corps analogues dans les huiles empyreumatiques provenant de la distillation sèche des houilles. Ces chimistes décrivirent exactement ces bases, mais ils ne les analysèrent pas. C'est pourquoi on n'y fit d'abord guère attention, jusqu'à ce que *Fritzsche* décrivit, en 1840, une base semblable, qu'il avait obtenue par la distillation sèche de l'indigo avec l'hydrate potassique. Il lui donna le nom d'*aniline*, et l'analysa, ainsi que plusieurs de ses sels. Il constata en même temps que cette base était identique avec l'une de celles qui avaient été antérieurement décrites par *Runge* et par *Unverdorben*. Enfin, l'analyse détaillée que *Hofmann* fit, en 1843, sous la direction de *Liebig*, donna lieu à un travail remarquable sur les alcaloïdes du goudron de houillère.

Une autre méthode d'obtenir des bases artificielles consiste à combiner immédiatement l'ammoniaque avec certaines matières organiques. En 1841, *Will* et *Varrentrapp* obtinrent la première base de ce genre, par l'action de l'ammoniaque sur l'huile volatile de moutarde. D'autres corps analogues furent ensuite découverts par *Hofmann*, *Muspratt*, *Laurent* et *Fownes*. Ce dernier trouva que l'emploi de l'hydrate potassique concourt puissamment à la formation de ces produits organiques, copulés avec l'ammoniaque.

Zinin découvrit, en 1842, un troisième mode de préparation d'alcaloïdes artificiels. On obtient des combinaisons d'oxydes organiques avec l'acide nitreux, en traitant diverses matières organiques par de l'acide nitrique. Ces combinaisons sont neutres, et on parvient rarement à les décomposer par un alcali, de manière à en séparer l'oxyde basique. *Zinin* trouva qu'en les traitant par du sulfide hydrique, ou mieux encore par une solution alcoolique de sulfhydrate ammonique, on dépouille l'acide nitreux de son oxygène avec séparation de son soufre, pendant qu'il s'y combine 3 équivalents d'hydrogène pour former de l'ammoniaque qui se porte sur l'oxyde comme copule, soit sans altération, soit après

avoir perdu de l'eau dans les proportions pour former de l'eau. 1 atome d'acide nitreux décompose ainsi 6 atomes de sulfide hydrique, et il se sépare 6 atomes de soufre ; 3 atomes de sulfide hydrique servent à la formation de l'eau aux dépens de l'oxygène de l'acide nitreux, et ils sont remplacés par 3 équivalents d'hydrogène provenant des 3 atomes restants du sulfide hydrique. C'est par cette méthode que *Zinin* a obtenu plusieurs alcaloïdes artificiels.

Peut-être découvrira-t-on plus tard d'autres conditions, dans lesquelles on pourra obtenir de semblables combinaisons.

Aniline (1).

Cet alcaloïde fut découvert, en 1826, par *Unverdorben*, qui l'obtint par la distillation sèche de l'indigo, et l'appela *crystalline*, parce qu'il forme, avec les acides, des sels très-cristallisables. *Runge* le retira ensuite du goudron des houilles; il le nomma *kyanol*, de κυανός, bleu, parce qu'il bleuit par l'effet des hypochlorites. Il en décrivit avec détail les propriétés et plusieurs sels. *Fritszche* le prépara, en 1840, par la distillation sèche de l'indigo avec l'hydrate potassique, et il lui donna le nom d'*aniline*, de *anil*, nom espagnol de l'indigo. Il en détermina exactement la composition, et fit ainsi voir que l'aniline est identique avec la crystalline et le kyanol. *Zinin* l'obtint, en 1842, par la décomposition de la nitrobenzide à l'aide du sulfide hydrique, et il l'appela *benzidam* (de benzide

(1) Voyez : *Sur l'indigo et ses combinaisons avec quelques oxydes*, par F. Runge. (Nouveau journal de Trommsdorff, t. VII, p. 72.)

Notice préalable sur un produit de décomposition de l'indigo par l'acide nitrique, par F. Fritzsche. (Bulletin scientifique de l'Académie de Saint-Pétersbourg, t. V, p. 159.)

Sur le bromaniloïde, par F. Fritzsche. (Ibid.)

Sur la chloranile, par le même. (Ibid.)

Sur un nouveau mode de préparation de l'aniline, par A. Laurent. (Comptes rendus, t. XVII, déc. 1843.)

Notice sur la chloraniline, par Hofmann. (Annales de Liebig, t. LII, p. 55.)

Des produits de réaction du sulfure d'ammonium sur quelques corps organiques, par Zinin. (Journal de chimie pratique, t. XXXIII, p. 29.)

Sur la reproduction de l'aniline, par Hofmann. (Revue scientifique, t. XVIII, p. 278.)

Note sur la constitution de l'aniline, par Laurent. (Revue scientifique, t. XVIII, p. 280.)

(*Note du traducteur.*)

et la première syllabe du nom *ammoniaque*). Enfin, *Hofmann* en fit, en 1843, une étude approfondie; il le retira du goudron de houille, et l'appela, comme *Runge*, *kyanol*. Je crois devoir préférer le nom d'aniline. Les principaux points de la description sont empruntés au travail de *Hofmann*.

Voici le mode de préparation de l'aniline indiqué par *Fritzsche :* On réduit l'indigo en poudre fine, on le mêle avec de l'hydrate potassique cristallin, et on distille le mélange jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. La masse se boursoufle beaucoup dans le commencement, et dégage une eau ammoniacale, accompagnée d'une huile brune. On rectifie cette huile à une douce chaleur; il passe d'abord un peu d'eau, puis vient de l'aniline incolore, qu'on recueille dans un récipient sec. Il reste dans la cornue un corps résinoïde brun. L'indigo donne ainsi 16 à 20 pour cent d'aniline.

Hofmann prépare l'aniline avec l'huile qu'on obtient par la distillation du goudron de houille. C'est la même huile d'où l'on retire l'acide phanolique. Elle renferme plusieurs bases, savoir, l'aniline, la leucoline, la pyroline et la picoline, qui ensemble représentent environ 1 pour cent de l'huile. Il faut donc employer une quantité assez considérable de cette huile pour se procurer une proportion quelque peu notable d'aniline. Mais comme le goudron de houille et l'huile qui en provient sont assez communs dans le commerce, il est facile de s'en procurer une grande quantité. En voici le mode d'extraction : On agite fortement et longtemps l'huile avec $\frac{1}{15}$ à $\frac{1}{10}$ de son poids d'acide chlorhydrique concentré du commerce, et on abandonne le mélange, pendant 24 heures, au repos. On sépare ensuite la liqueur acide, et on agite l'huile une couple de fois avec l'eau qu'on ajoute à la liqueur acide. *Hofmann* eut l'occasion d'employer ainsi chaque fois 500 à 600 kilogrammes d'huile de goudron. On filtre la liqueur à travers du papier brouillard gris, pour en séparer une huile non basique, et on la distille avec de l'hydrate calcique dans une cucurbite de cuivre. Par le mélange de la liqueur avec le lait de chaux, il se développe une odeur très-pénétrante, de manière qu'il faut y appliquer le chapiteau aussi promptement que possible. Le produit de la distillation est un mélange laiteux d'huile et d'eau, doué de l'odeur indiquée. Dès que cette odeur a cessé, on recueille le mélange séparément.

La partie la plus volatile, qui est l'aniline, passe la première, mais accompagnée d'une matière huileuse, également très-volatile,

douée d'une odeur suffocante, et dont on peut dépouiller l'aniline. Il est facile de s'assurer si toute l'aniline a passé, au moyen de la réaction qui a déterminé *Runge* à donner à cette base le nom de *kyanol :* en laissant tomber quelques gouttes du mélange d'eau et d'huile dans une solution d'hypochlorite calcique, la liqueur devient d'un bleu violet. A partir du moment où cette réaction ne se manifeste plus, il ne passe que de la leucoline, moins volatile que l'aniline.

Le liquide aqueux qui passe d'abord contient beaucoup d'aniline ; celui qui passe ensuite n'en contient que très-peu. On l'en sépare en saturant l'eau par du chlorure sodique ou sulfate magnésique.

Il passe, en même temps que l'aniline et la leucoline, une petite quantité d'une huile indifférente, dissoute dans la liqueur acide, et facile à séparer. On dissout ces bases dans l'éther, et on y ajoute de l'acide sulfurique étendu ou de l'acide chlorhydrique ; ces acides s'en emparent, tandis que l'huile reste dans l'éther ; on décante ce dernier, et on lave le liquide avec une nouvelle quantité d'éther ; puis on y ajoute une lessive concentrée d'hydrate potassique, qui précipite les bases. On peut aussi employer pour cela le carbonate potassique ; mais le gaz acide carbonique entraîne, en se dégageant, une grande quantité de leucoline et d'aniline. Ces bases, mêlées à un peu d'éther, viennent surnager à la surface de la liqueur alcaline, et peuvent être enlevées à l'aide d'une pipette. Il arrive quelquefois qu'elles se réunissent en un amas de gouttelettes, qui ne forment pas un liquide homogène. On dissout alors du sel marin dans la liqueur, qu'on abandonne pendant quelques jours au repos. Si ce moyen n'est pas efficace, il faut les séparer par la distillation.

Pour séparer l'aniline de la leucoline qui l'accompagne, on pousse la distillation jusqu'à réduction d'un cinquième, ou plutôt jusqu'à ce qu'une goutte de liquide, recueillie dans le col de la cornue, n'est plus bleuie par l'hypochlorite calcique. Il ne reste alors dans la cornue que de la leucoline.

Le produit de la distillation est jaune. On l'introduit dans un flacon étroit et allongé, et on l'y mêle avec son poids d'hydrate potassique solide. On bouche bien le flacon, et on l'abandonne quelques jours au repos : la potasse s'empare de l'eau et devient peu à peu liquide, tandis que la base anhydre vient nager à la

surface. On l'enlève avec une pipette, et on la rectifie dans un courant de gaz hydrogène sec; on recueille séparément le premier quart du liquide, qui passe d'abord, et qui renferme probablement un peu d'éther, d'eau et d'ammoniaque. On continue ensuite la distillation, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un quart : ce qui a passé est de l'aniline, et le quart qui reste est de la leucoline impure.

L'aniline, ainsi obtenue par voie de distillation fractionnée, est un liquide parfaitement incolore, d'une couleur irisée magnifique, et d'une odeur suffocante. On la purifie en la saturant par de l'acide oxalique, évaporant la liqueur jusqu'à siccité, et dissolvant le résidu dans de l'alcool anhydre, pour le faire cristalliser à plusieurs reprises. On sépare ensuite l'aniline de l'oxalate par l'hydrate potassique. Ainsi purifiée, l'aniline a l'aspect d'un liquide clair, incolore, très-mobile, d'une odeur vineuse agréable, et d'une saveur brûlante, aromatique. Elle reste liquide jusqu'à — 20°. Elle est volatile, et s'évapore rapidement, même à une température basse, en laissant sur le papier une tache graisseuse, qui disparaît au bout de quelques instants. Elle bout à + 182°, et, selon *Fritzsche*, à + 228°. Cependant *Hofmann* a trouvé invariablement le point d'ébullition à + 182°. Le poids spécifique de l'aniline est = 1,020° à + 16°. *Fritzsche* le trouva = 1,028. L'aniline, souillée d'huile à odeur suffocante, est si légère, qu'elle nage sur l'eau. Elle réfracte fortement la lumière; son indice de réfraction est = 1,577. Elle conduit à peine l'électricité; elle n'est pas décomposée par un courant hydroélectrique.

Elle absorbe facilement l'oxygène de l'air, en devenant jaune et résinoïde. C'est pourquoi il faut la distiller dans une atmosphère de gaz hydrogène et de gaz acide carbonique. La résine ainsi formée est brune.

L'aniline se dissout dans l'eau, qui s'empare surtout de l'huile très-odorante qui l'accompagne. Elle est précipitée de sa solution aqueuse par le carbonate potassique, ainsi que par le sel marin et le sulfate magnésique. L'eau dissout l'aniline pure plus à chaud qu'à froid; la solution faite à chaud devient laiteuse par le refroidissement. C'est l'inverse avec l'aniline impure : la solution aqueuse faite à froid se trouble déjà par la chaleur de la main; elle se trouble aussi par l'addition d'un peu d'acide sulfurique ou d'acide oxalique; la base pure se combine d'abord avec l'acide, et la base

moins pure se sépare sous forme de gouttelettes. La liqueur ne s'éclaircit qu'après avoir ajouté l'acide en excès.

La solution aqueuse d'aniline n'exerce pas de réaction alcaline sur le papier de curcuma, ni sur le papier de tournesol rougi; mais elle fait passer au vert la couleur violette des dahlias. L'aniline hydratée n'agit pas davantage sur le papier rouge de tournesol; elle fume quand on en approche une tige de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique concentré.

L'aniline est miscible, en toutes proportions, avec l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfide carbonique, les huiles grasses et volatiles. L'éther l'enlève de sa solution aqueuse.

A chaud, elle dissout beaucoup de soufre, qui se dépose par le refroidissement en prismes brillants. Le phosphore s'y dissout également, mais beaucoup moins. L'arsenic y est insoluble. Le camphre et la colophane y sont solubles; le copal ne l'est pas. L'aniline, même bouillante, n'exerce aucune action sur le caoutchouc. Elle coagule l'albumine.

D'après les analyses concordantes de *Fritzsche*, *Zinin* et *Hofmann*, l'aniline a pour composition :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	12	77,453		
Hydrogène...	14	7,506	Ammoniaque.	18,258
Nitrogène...	2	15,041	Copule.....	81,742

Poids atomique : 1163,86. Formule : $\cancel{N}H^3 + C^{12} H^8 = an$ Ak. L'aniline anhydre se combine avec l'eau pour former un liquide oléagineux contenant 31 pour cent d'eau, c'est-à-dire un peu moins de 6 atomes pour 1 atome d'aniline. Comme l'aniline hydratée n'a pas de réaction alcaline, on pourra regarder cette combinaison comme une solution aqueuse d'aniline saturée.

Sels aniliques. L'aniline pure donne, avec la plupart des acides, des sels neutres, cristallisables; il se développe de la chaleur pendant la formation de ces sels. Mais l'aniline impure ne donne pas toujours des sels cristallisés. On obtient les cristaux les plus réguliers avec une solution alcoolique, ou par le refroidissement lent d'une solution aqueuse, saturée à la température de l'ébullition. Les sels aniliques sont incolores; mais, à l'état humide, ils deviennent bientôt d'un rouge rose à l'air. Comme l'oxyde ammonique,

l'aniline forme, soit des sels doubles, soit des composés, dans lesquels le sel neutre d'une autre base se trouve uni à de l'aniline. Les alcalis déplacent l'aniline; mais, à la température de l'ébullition, l'aniline chasse l'ammoniaque. Elle précipite les oxydes ferrique, aluminique et zincique de leurs dissolutions salines; mais elle ne précipite pas les oxydes manganique, cobaltique, niccolique, plombique, mercureux, argentique et chromique.

Un morceau de bois de pin ou de sapin qu'on trempe dans de l'aniline, ou dans la solution d'un sel anilique, devient d'abord jaune, puis jaune foncé. C'est là, suivant *Runge*, un moyen infaillible de découvrir la présence de l'aniline. Une solution éthérée ne donne cette coloration que par l'addition de l'acide chlorhydrique, qui hâte en général la formation de la couleur jaune. Cette couleur n'est pas détruite par le chlore. Elle n'est pas produite directement par les fibres ligneuses, mais par une des matières dont celles-ci sont imprégnées. Elle est produite aussi par la moelle de sureau. Cette réaction est si sensible, qu'on l'obtient avec un liquide ne contenant que $\frac{1}{500000}$ d'aniline. Cependant elle n'est pas exclusivement caractéristique, ainsi que l'avait déjà soupçonné *Runge;* car *Hofmann* a fait voir qu'elle est produite aussi par d'autres bases : la conéine, la leucoline, la sinamine et la naphthalidine.

Chlorure anilique, *an* Am Cl. On l'obtient sur-le-champ sous forme de bouillie cristalline, en traitant l'aniline pure directement par l'acide chlorhydrique. L'aniline impure odorante donne avec cet acide un sirop visqueux, qui offre à peine quelques traces de cristaux. La base brute, dissoute dans l'éther et traitée par du gaz acide chlorhydrique ou par un peu d'acide chlorhydrique liquide très-concentré, se partage en un liquide oléagineux qui reste dissous dans l'éther, et en un liquide visqueux de chlorure anilique impur. Le sel pur est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il s'y dépose en aiguilles déliées, qui ont une saveur piquante.

Chlorure mercurico-anilique, 3 Hg Cl + *an* Ak. Il forme, d'après *Hofmann*, une combinaison insoluble dans l'eau. Produit dans une liqueur aqueuse, il vient surnager à la surface de l'eau sous forme d'une masse poisseuse, tandis que dans une liqueur alcoolique, il se dépose sous forme d'une poudre qui devient bientôt cristalline. Ce sel conserve, à + 100°, son état incolore; mais il commence à se dégager un peu d'aniline. Suivant *Laurent*, il

existe deux composés de ce genre : on obtient l'un en ajoutant une solution alcoolique de chlorure mercurique à une solution alcoolique d'aniline, sans précipiter activement la dernière; le précipité ainsi formé est cristallin, d'un éclat nacré = 2 Hg Cl + *an* Ak. L'autre s'obtient quand on mêle ces solutions dans un ordre inverse, de manière que le chlorure mercurique reste en excès : il cristallise en aiguilles, et paraît avoir été indiqué par *Hofmann*. Par l'ébullition avec l'eau, il se dégage de l'aniline, et le sel devient jaune. La solution bouillante filtrée dépose, par le refroidissement, un peu de chlorure mercurico-anilique, en apparence inaltéré. Dans l'alcool bouillant il se dissout en petite quantité, et se dépose en cristaux par le refroidissement. Il se dissout aussi dans l'acide chlorhydrique; chauffé avec un peu d'acide chlorhydrique insuffisant pour le dissoudre, il fond au-dessous de la couche d'acide, et présente l'aspect d'une huile rouge. La solution chlorhydrique est incolore, et dépose de beaux cristaux incolores, qui paraissent être un sel double de chlorure anilique et de chlorure mercurique.

L'aniline donne, avec le *chlorure cuivrique*, un précipité vert, cristallin, qui paraît être une combinaison d'aniline avec le chlorure.

Avec le *chlorure stanneux* et le *chlorure antimonique*, on obtient des précipités caséeux qui, dissous dans de l'acide chlorhydrique chaud, se déposent par le refroidissement à l'état de sels doubles cristallins.

Chlorure platinico-anilique, *an* Am Cl + Pt Cl^2. En mêlant ensemble les chlorures platinique et anilique, on obtient un sel double jaune orange, très-peu soluble; il faut pour cela employer l'acide chlorhydrique en faible excès. Si l'aniline est en excès, il se manifeste des phénomènes de décomposition. Si, avant l'addition du chlorure platinique, on mêle le nitrate anilique avec son volume d'alcool, on n'obtient pas sur-le-champ de précipité; le sel se dépose, au bout de quelques instants, en belles aiguilles fines, peu solubles dans l'alcool, et encore moins dans un mélange d'alcool et d'éther.

Iodure anilique, *an* Am I. Il cristallise en tables oblongues, quand on dissout de l'iode dans de l'aniline. La liqueur brunit, et dépose le sel au bout de quelque temps. La matière résinoïde qui reste peut être enlevée par l'éther. Il est probable qu'on obtien-

drait ce sel plus facilement par la combinaison directe de l'acide iodhydrique avec l'aniline.

L'acide cyanhydrique et l'aniline ne forment pas de composé cristallin.

Le *fluorure silico-anilique* est incristallisable.

Sulfate anilique, *an* $\dot{A}m\,\dddot{S}$. On l'obtient facilement en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans une solution éthérée d'aniline brute : toute la masse se prend en une bouillie cristalline. On enlève l'éther et le mélange étranger (sel leucolique) par le lavage à l'alcool froid anhydre. Le sulfate anilique est insoluble dans l'éther, et très-peu soluble dans l'alcool anhydre froid; il se dissout dans ce dernier véhicule, d'autant plus facilement qu'il est plus hydraté. Il se dissout aisément dans l'eau, surtout dans l'eau bouillante, et la liqueur se prend en masse par le refroidissement; par l'évaporation spontanée, il forme des croûtes cristallines. La solution devient acide et rouge par l'ébullition; elle se décolore par le sulfide hydrique. Par la dessiccation au bain-marie, le sel devient anhydre, en prenant une couleur rouge jaunâtre opaline. Par la distillation sèche il dégage d'abord de l'aniline, puis de l'acide sulfureux, et laisse un charbon poreux, peu combustible.

Le sulfate anilique, mêlé avec du sulfate aluminique, se prend en une masse cristalline, offrant quelques indices de cristaux octaédriques. Avec le sulfate ferrique, il forme un liquide rouge foncé : l'aniline se change en une résine rouge, et la solution contient de l'oxyde ferreux. Il ne forme pas de combinaison avec le sulfate niccolique et le sulfate cobaltique; mais quand on mêle une solution de sulfate cuivrique avec de l'aniline, il se sépare un composé d'aniline et de sel cuivrique, sous forme d'un précipité cristallin vert clair, qui supporte une chaleur de + 100°. Il se compose, suivant *Gerhardt*, de $\dot{C}u\,\dddot{S}$ + *an* Ak.

Sulfite anilique. Il s'obtient à l'état cristallin quand on humecte d'aniline un verre de montre, et qu'on y fait arriver du gaz acide sulfureux. En saturant l'aniline avec du gaz acide sulfureux sec, on obtient une masse cristalline qu'on peut distiller, et qui passe, sous forme d'une huile incolore, dans le récipient, où elle cristallise.

Nitrate anilique, *an* $\dot{A}m\,\dddot{N}$. On l'obtient en traitant l'aniline

par de l'acide nitrique un peu étendu. Il cristallise en aiguilles groupées concentriquement, qu'on peut dessécher entre des doubles de papier brouillard. A une chaleur modérée, il fond d'abord, se sublime ensuite, et se dépose sur le verre sous forme d'un enduit flosculeux. A une chaleur brusque, il passe d'abord un peu d'aniline, puis il se dégage du gaz oxyde nitrique, et la masse se charbonne. L'eau mère, d'où le sel s'est déposé, est rouge comme la solution cobaltique, et par l'évaporation donne aux parois du vase une efflorescence bleue. Si l'on mêle l'aniline avec de l'acide nitrique trop concentré, le mélange se prend en une masse cristalline rouge rose.

Phosphates aniliques. a. *Sel neutre, an* $\dot{A}m^2 \dddot{P} + \dot{H}$. On l'obtient, d'après *Nicholson*, en mêlant une solution un peu concentrée d'acide [c]phosphorique avec de l'aniline en excès : le mélange se prend en une bouillie cristalline, qui constitue le sel neutre en question. Par la pression, on peut enlever l'eau et le reste d'aniline. Par le refroidissement de la solution alcoolique saturée bouillante, le sel se dépose en écailles nacrées, qui prennent, par l'action de l'air, une teinte rouge carné. Il ne supporte pas + 100° sans perdre de l'aniline; il devient par là plus rouge. Il est assez fusible.

b. *Bisel, an* $\dot{A}m \dddot{P} + \dot{H}$. On l'obtient en dissolvant le sel précédent dans la même quantité d'acide phosphorique employée pour préparer ce sel. On évapore ensuite la liqueur au bain-marie, jusqu'à cristallisation. Par le refroidissement, le sel cristallise, au bout de quelques heures, en aiguilles d'un éclat soyeux, dont on peut enlever l'eau mère avec un peu d'éther. Après la dessiccation, il est incolore, mais il devient rouge rose à l'air. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il se dissout aussi un peu dans l'éther. La solution aqueuse laisse déposer le sel neutre.

c. [b]*Phosphate* (pyrophosphate) *anilique.* On l'obtient en sursaturant l'acide [b]phosphorique avec de l'aniline; mais il n'est pas pur, parce qu'il se mêle toujours un peu de sursel au sel neutre. On obtient le [b]phosphate pur en dissolvant le mélange des deux sels, à une douce chaleur, dans un grand excès d'acide; il cristallise, par le refroidissement, en aiguilles blanches, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther; elles contiennent 1 atome d'eau de cristallisation, et ont, par conséquent, la même

composition que le [c]phosphate. Le sel rougit facilement à l'air, et plus rapidement encore en dissolution.

d. Le [a]*phosphate* s'obtient en mêlant l'acide phosphorique vitreux en poudre avec une solution alcoolique d'aniline; il offre un aspect gélatineux, comme la plupart de ces sels. On enlève un excès d'aniline par le lavage à l'éther. Le sel desséché dans le vide forme une masse blanche amorphe, qui devient visqueuse à l'air et rouge rose. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se compose de *an* $\dot{\text{Am}}\,\dddot{\text{P}}$, ou plutôt de 1 atome de [b]phosphate neutre, copulé avec 1 atome d'acide phosphorique anhydre. Le [a]phosphate anilique est anhydre; on l'obtient aussi par la fusion du [c]phosphate anilique; mais il est alors coloré en rouge. Sa solution aqueuse dissout du [a]phosphate argentique; la liqueur ne supporte pas l'ébullition; elle devient rouge, et dépose de l'argent. Le sel passe, par l'ébullition, à l'état de [c]phosphate.

L'*arséniate anilique* s'obtient comme le phosphate, auquel il ressemble sous tous les rapports.

L'aniline ne se combine pas avec l'*acide carbonique*.

L'*oxalate anilique*, *an* $\dot{\text{Am}}\,\dddot{\text{C}}$, se dépose, dans une solution aqueuse saturée bouillante, sous forme de prismes obliques, rhomboïdaux, anhydres, groupés en étoiles. On l'obtient le plus facilement en dissolvant l'acide oxalique dans l'alcool, et saturant la solution par l'aniline; il se produit une bouillie de petits cristaux, qu'on lave à l'alcool et qu'on exprime. La solution aqueuse s'acidifie facilement, ne tarde pas à se colorer à l'air, et dépose en poudre rouge brun. Nous parlerons plus loin de la transformation que ce sel subit par la distillation sèche.

L'*acétate anilique* ne cristallise pas. Il est volatil, et peut, selon *Runge*, être distillé avec de l'eau.

Tartrate anilique. Il cristallise en longues aiguilles dans une solution aqueuse saturée à chaud.

Le *gallotannate anilique* se précipite en flocons blancs, quand on traite les sels aniliques par de l'acide gallotannique. Il est insoluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Avec l'infusion de noix de galle, on obtient un précipité coloré.

Picronitrate anilique. On l'obtient en mêlant la solution alcoolique d'acide picronitrique avec de l'aniline. C'est un précipité

jaune citron, qui se dissout dans l'alcool bouillant, et se dépose par le refroidissement.

Transformations de l'aniline. 1. L'aniline et les sels aniliques, surtout hydratés, se colorent à l'air, comme nous l'avons vu pour les alcaloïdes non oxygénés, la nicotine et la conéine. L'aniline devient brune, et ses sels bruns ou rouges. Elle se transforme ainsi en un corps résineux, qu'on n'a pas encore étudié, et qui a probablement les propriétés d'une base.

2. *Action des corps halogènes.* a. *Action du chlore.* L'aniline, en absorbant du gaz chlore, soit isolément, soit dans l'eau, se change en une matière goudronneuse. Par la distillation avec l'eau, il passe, avec les vapeurs aqueuses, un corps cristallin qui est un produit de transformation de l'aniline, où 3 équivalents d'hydrogène sont échangés contre 3 équivalents de chlore, $= C^{12} H^{6} \dot{C}l^{6}$. On l'a appelé *trichlorure anilique*, et je le décrirai avec détail à l'article *produits de transformation de l'indigo.* Après que l'eau a passé, et que la matière résineuse est chauffée, il se dégage une huile jaune, qui devient cristalline. C'est l'acide trichlorophanolique décrit à la fin du tome V.

b. *Action du brôme.* En mêlant une solution chlorhydrique d'aniline avec de l'eau de brôme, on obtient un précipité blanc nuancé de bleu, qui ne tarde pas à devenir cristallin. Nous en parlerons à l'article *Produits de transformation de l'indigo.*

Bien que l'aniline soit détruite par l'acide chlorhydrique, nous apprendrons plus bas à connaître des bases qu'il faut supposer provenir de l'aniline, par un échange d'hydrogène contre des corps halogènes.

c. *Action du chlorure cyanique.* Au rapport de *Laurent*, on obtient du chlorure anilique soluble, et un corps cristallin insoluble, en versant de l'aniline hydratée sur du chlorure cyanique solide sous l'eau. Le corps cristallin insoluble est une combinaison de chlorure cyaneux avec de l'anilinamide. Il peut être représenté par $\mathrm{Cy}^{3}\,\mathrm{Cl} + 2\,\mathrm{NH}^{2}\,C^{12} H^{8}$. Chauffé dans un vase distillatoire, il perd 1 équivalent d'acide chlorhydrique, et il reste un composé qu'on peut exprimer par : $(\mathrm{Cy}^{2} + \mathrm{NH}^{2}\,C^{12} H^{8}) + (\mathrm{Cy} + \mathrm{NH}^{2}\,C^{12} H^{6})$. Le dernier membre de cette formule pourrait être aussi : $\mathrm{NH}\,C^{12} H^{8}\,\mathrm{Cy}$; la combinaison contiendrait alors de l'anilinamide. Quand on la traite par de l'hydrate potassique, l'équivalent de chlore s'échange contre 1 atome d'oxygène, et l'on obtient $\mathrm{Cy}^{2}\,O$

$+ 2 NH^3 C^{20} H^8$. Ces formules n'expriment qu'une composition probable; mais elles sont exactes quant au nombre des éléments, en admettant que les analyses de *Laurent* soient exactes.

d. *Action du fluorure silicique.* Suivant *Laurent* et *Delbos*, l'aniline anhydre absorbe du gaz fluorure silicique. En traitant le produit par de l'alcool de 0,86 densité, on extrait du florure anilique soluble, et il reste un composé insoluble, qui a pris de l'eau à l'alcool. Ce composé se dissout dans l'alcool bouillant, et s'y dépose ensuite en cristaux, susceptibles d'être sublimés. Il renferme du fluor, de la silice, de l'anilamide et de l'eau. La potasse en sépare le fluor, l'aniline et l'acide silicique.

3. *Action des acides oxydants.* a. *Acide nitrique.* L'aniline anhydre, mêlée avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant, se colore immédiatement en beau bleu foncé. Cette couleur passe, par la moindre chaleur, au jaune; puis il s'établit une réaction violente, qui se termine quelquefois par l'explosion. La liqueur passe par toutes les nuances de coloration jusqu'au rouge écarlate, et finit par déposer des cristaux rouges, tabellaires, d'acide picronitrique.

b. *Acide chloreux.* La couleur bleue, que l'aniline prend d'abord par l'effet de l'acide nitrique, paraît appartenir à un produit de transformation intermédiaire ayant des propriétés basiques. On l'obtient aussi en mêlant une solution de chlorure anilique avec de l'acide chloreux; toute la masse, si elle est suffisamment concentrée, se prend en une bouillie bleue cristalline. On n'a pas étudié davantage le composé bleu. Cette coloration peut servir de moyen de réactif propre à déceler l'existence de l'aniline et des sels aniliques. Par l'addition d'un faible excès d'acide, le composé devient rouge; il reprend sa couleur bleue par la saturation avec un alcali en excès. L'emploi d'une trop grande quantité d'acide développe du chlore, et la réaction se détruit. On fait cet essai de réaction avec une solution d'hypochlorite calcique, dans laquelle on verse goutte à goutte une solution d'aniline ou de sel anilique; le mélange se colore en bleu; mais la liqueur ne tarde pas à se couvrir d'une pellicule irisée, et la liqueur passe au rouge sale. Cette réaction est faible dans une solution alcoolique, et nulle dans une solution éthérée. Si l'aniline est souillée de leucoline, celle-ci se sépare en gouttes brunes à la surface de la liqueur bleue.

c. *Acide chlorique.* En dissolvant l'aniline dans de l'alcool, mê-

lant la solution avec de l'acide chlorhydrique concentré, et y jetant l'une après l'autre des écailles cristallines de chlorate potassique, on n'obtient pas le composé bleu en question, mais il se dépose un autre corps en petites écailles jaunes. Ce corps, qui a reçu le nom empirique de *chloranil*, est un oxal-oxychlorure $= \ddot{C} + 2\,C\,Cl$, que nous décrirons en détail à l'histoire des produits de transformation de l'indigo. — Si l'on n'emploie pas de l'alcool, mais qu'on verse immédiatement de l'acide chlorhydrique concentré sur de l'aniline, et qu'on y ajoute ensuite le chlorate potassique, il s'établit une réaction très-violente, et on obtient un corps rouge résineux. En le dissolvant, après le lavage, dans l'alcool, le chloranil reste insoluble. Après l'évaporation de l'alcool, et par la distillation sèche du résidu à une douce chaleur, il se sublime du chloranil, puis il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste dans la cornue un composé cristallin, $= C^{12}\,Cl^{10}$, que *Erdmann* appelle *chlorindoptène chloré*. Il en sera question à l'article *Produits de transformation de l'indigo*.

d. *Action de l'acide chromique*. Cet acide donne avec l'aniline et les sels aniliques un précipité qui, selon son degré de concentration, est vert, bleu ou noir, mais dont on n'a pas examiné la nature.

e. Avec une solution de *permanganate potassique*, l'aniline se prend en une bouillie de suroxyde manganique. La liqueur renferme de l'acide oxalique et de l'ammoniaque.

4. *Action du potassium*. L'aniline anhydre dissout le potassium avec dégagement de gaz hydrogène, et se change en une bouillie violette, sur laquelle on voit quelques gouttes d'aniline inaltérée. On n'a pas encore examiné la nature de cette combinaison. Il ne se produit pas de cyanure potassique. Il s'en forme quand on chauffe du potassium dans de la vapeur d'aniline, et on peut l'extraire de la masse charbonneuse noire qui se forme.

5. *Distillation sèche des sels aniliques*. a. *Oxalate anilique*. Au rapport de *Gerhardt*, ce sel se change, à une température de + 100° à + 180°, en une masse rougeâtre fondue, qui n'est pas volatile à cette température, et qui, par le refroidissement, se prend en une masse butyreuse, et se remplit de cristaux. Le sel se décompose d'une double façon : d'un côté, 1 atome de sel perd 2 atomes d'eau. De ces deux atomes d'eau, l'un provient de l'oxyde

ammonique qui se réduit à l'état d'ammoniaque, et l'autre provient de 1 équivalent de l'hydrogène de l'ammoniaque et de 1 atome d'oxygène; de là de l'oxamide, unie à $C^{12} H^{8}$ de l'aniline; en un mot, il s'est formé de l'*oxanilamide*, que *Gerhardt* appelle *oxanilide*. Une autre partie du sel a subi une altération plus profonde. L'aniline (*Anilinammoniumoxyd*) s'est changée en anilinamide; mais l'oxaloxyd $= \ddot{G}$ a pris, en outre, 1 équivalent d'hydrogène, et s'est changé en $C^{2} H^{2} O^{2}$, c'est-à-dire en oxyde formylique, qui se combine à de l'anilinamide pour former de la *formanilamide*, que *Gerhardt* appelle *formanilide*. La formation de l'oxyde formylique, surtout avec addition d'hydrogène, se rattache sans doute à la formation simultanée d'une matière colorante rouge, mais qui n'est pas unie à ces amides d'aniline.

Ces deux combinaisons amidées sont très-faciles à séparer l'une de l'autre, à cause de leur solubilité inégale dans l'alcool froid : ce véhicule dissout la formanilamide ainsi que la matière colorante rouge, et laisse l'oxanilinamide insoluble.

Oxanilinamide. Cette matière fond à + 245°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Au-dessus de cette température, elle commence à se sublimer en cristaux; à + 320°, elle entre en ébullition, dégage des vapeurs qui excitent la toux, et passe en grande partie sans altération. Elle est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante; elle ne se dissout pas dans l'alcool froid, mais se dissout un peu dans l'alcool bouillant; elle est insoluble dans l'éther. Les acides étendus et les alcalis ne l'attaquent pas à la température de l'ébullition. Chauffée avec de l'hydrate potassique concentré, elle donne naissance à de l'oxalate potassique et à de l'aniline libre. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid, sans altération; l'eau l'en sépare. L'oxanilinamide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	70,036
Hydrogène.	12	4,987
Nitrogène.	2	11,658
Oxygène..	2	13,319

Poids atomique : = 1501,62. Formule : $\overline{NH^{2}}\,\ddot{G} + C^{12} H^{8}$, c'est-à-dire 1 atome d'oxamide copulée avec $C^{12} H^{8}$ = *an* Ad $\ddot{G}$,

Transformations de l'oxanilinamide. 1. *Action du brôme.* Le brôme l'attaque vivement, avec dégagement d'acide bromhydrique. Le résidu, lavé à l'éther, peut être dissous et cristallisé. Mais on n'en a pas autrement étudié la nature.

2. Chauffée doucement avec de l'*acide sulfurique concentré*, l'aniline dégage un mélange de parties égales de gaz acide carbonique et de gaz oxyde carbonique. Si, après que le dégagement a cessé, on étend la liqueur d'eau, il se précipite un acide sulfurique copulé, l'*acide sulfanilamique*, dont il sera question plus bas.

3. L'*acide nitrique* n'agit pas à froid sur l'oxanilinamide; mais, à chaud, il l'attaque avec dégagement de gaz oxyde nitrique.

4. L'*hydrate potassique fondu* décompose l'oxanilinamide en acide oxalique et en aniline, qui passe à la distillation. Par une douce chaleur, avec de l'hydrate barytique sec, il donne les mêmes produits; mais la réaction est quelquefois si violente, qu'une partie de la masse se charbonne ou s'enflamme à l'air libre.

Formanilinamide. Ce produit reste en dissolution dans l'alcohol, où s'est déposé l'oxanilinamide. On chasse en grande partie l'alcool par la distillation, et on ajoute ensuite de l'eau, qui précipite une quantité insignifiante d'une matière colorante. On abandonne la liqueur filtrée à l'évaporation spontanée. Par l'évaporation à la chaleur, la formanilinamide se précipite à l'état fondu, et ne se solidifie ensuite que difficilement.

La formanilinamide cristallise en prismes longs, aplatis, rectangulaires, à sommet dièdre aux deux faces étroites, ressemblant aux cristaux d'urée. Elle est neutre, d'une saveur amère, fond à + 46°, se maintient longtemps liquide, et se solidifie quand on la touche. Fondue sous l'eau, on peut la maintenir liquide pendant plusieurs jours. Elle est assez soluble dans l'eau, mais beaucoup plus soluble dans l'alcool.

La formanilinamide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	14	69,459
Hydrogène	14	5,770
Nitrogène	2	11,562
Oxygène	2	13,209

Poids atomique : = 1514,10. Formule : $NH^2 C^2 H^2 O^2 + C^{12} H^8$,

c'est-à-dire 1 atome de formamide copulée avec $C^{12}H^{8}$ = *an* Ad $\dddot{F}o$. La formamide (amide de l'acide formique) sans doute n'est pas encore connue à l'état isolé; mais, d'après ce que nous venons de dire, il est probable qu'on parviendra un jour à l'isoler.

Les *transformations de la formanilinamide* ressemblent en général à celles de l'oxanilinamide. Quand on fait bouillir la formanilinamide avec un peu d'acide sulfurique étendu, il se produit du sulfate ammonique, et de l'acide formique passe avec l'eau à la distillation. L'acide sulfurique chaud la décompose en gaz oxyde carbonique pur, qui se dégage, et en acide sulfanilamique, que l'on précipite de la liqueur.

b. Le *sulfate anilique*, chauffé dans une cornue, donne 2 atomes de sel, 1 atome d'aniline et 1 atome d'eau. Il reste dans la cornue 1 atome d'acide sulfurique hydraté copulé, que *Gerhardt* appelle *acide sulfanilique*, mais que nous appellerons *acide sulfanilinamique*, parce qu'il se compose de $\dot{H}\dddot{S} + \ddot{S}\mathbb{N}H^{2} + C^{12}H^{8}$; c'est-à-dire de 1 atome d'acide sulfurique hydraté, et de 1 atome d'amide d'acide sulfurique copulé avec $C^{12}H^{8}$, copule de l'aniline.

Afin d'avoir une idée bien exacte de la composition de cet acide, il faut se rappeler que le sulfate ammoniacal (*sulfatammon* de *Rose*), décrit dans le tome III, n'a pas pour formule $\mathbb{N}H^{3}\dddot{S}$; c'est, comme *Laurent* l'a montré, du sulfamate ammonique. Le poids atomique est le double de ce qu'indique la formule ci-dessus établie, et le sel se compose de $\dot{\mathbb{N}}H^{4}\dddot{S} + \mathbb{N}H^{2}\ddot{S}$. De là on explique parfaitement pourquoi le sel dissous dans l'eau ne donne pas de précipité avec les sels barytiques: c'est que les acides sulfuriques copulés donnent, avec la baryte, des sels en général très-solubles. L'acide dont il est question est l'acide sulfamique; mais l'amide s'y trouve combinée avec la copule de l'aniline = $C^{12}H^{8}$ (1).

Acide sulfanilinamique. La meilleure méthode de préparation ne consiste pas à chauffer le sulfate anilique; car le sel ne fond

(1) A l'époque de l'impression du tome III, je n'avais pas encore établi cette théorie concernant le sulfatammon de *Rose*, et qui s'applique à tous les sels que donne l'ammoniaque avec les acides anhydres. C'est ainsi que, tome III, p. 300, le carbonate ammoniacal = $\mathbb{N}H^{3}\ddot{C}$, est du carbonamate ammonique = $\dot{\mathbb{N}}H^{4}\ddot{C} + \dot{\mathbb{N}}H^{2}\ddot{C}$; et, plus tard, nous retrouverons l'acide carbonamique dans plusieurs combinaisons organiques. Le sulfite ammoniacal, $\mathbb{N}H^{3}\ddot{S}$, est du sulfamite ammonique = $\dot{\mathbb{N}}H^{4}\ddot{S} + \dot{\mathbb{N}}H^{2}\ddot{S}$.

pas, et, comme il faut l'agiter continuellement, il ne se décompose pas d'une manière homogène, et on obtient facilement un produit coloré. Le moyen le plus sûr de l'obtenir pur est de traiter l'oxanilinamide ou formanilinamide à une douce chaleur, par de l'acide sulfurique concentré. A cet effet, on mêle l'oxanilinamide avec de l'acide sulfurique, de manière à former une bouillie qu'on chauffe doucement sur un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; après quoi on laisse refroidir le mélange. On le met ensuite sous une cloche à côté d'une capsule contenant de l'eau, afin de diluer insensiblement l'acide sulfurique sans production de chaleur. Le mélange se prend en une bouillie de cristaux, d'où l'on laisse dégoutter l'acide; on lave ensuite cette bouillie cristalline à l'eau froide, et on la dissout dans l'eau bouillante; il se dépose, par le refroidissement, de grandes lamelles brillantes, rhomboïdales. L'acide sulfanilinamique a une saveur très-acide; il est très-peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. L'acide cristallisé se compose, d'après une analyse de *Gerhardt*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	12	41,630
Hydrogène..	14	4,034
Nitrogène.	2	8,085
Soufre.	2	18,542
Oxygène.	6	27,709

Poids atomique : 2165,36. Formule : $\dot{H}\dddot{S} + \ddot{S}NH^2C^{12}H^8 = \dot{H}\dddot{S} + an\,Ad\,\ddot{S}$. L'acide anhydre a pour poids atomique : 2052,88. Il prend naissance de la manière suivante : Dans l'oxanilinamide, la moitié du carbone de l'oxyde oxalique (*oxaloxyd*) se change, aux dépens de 1 atome d'acide sulfurique, en acide carbonique, et, dans la formanilinamide, l'hydrogène de l'oxyde formique (*formyl-oxyd*) se combine avec 1 atome de l'acide sulfurique, pendant que, dans les deux cas, $\ddot{S}$ se combine avec l'anilinamide, en prenant la place de l'oxyde organique détruit.

Sulfanilinamates. L'acide sulfanilinamique est un acide puissant; il expulse l'acide carbonique avec une vive effervescence. Il forme des sels neutres, solubles dans l'eau; il se précipite en fines aiguilles, quand on traite ses dissolutions salines par des acides

plus forts. Les sulfanilinamates solides s'enflamment par la chaleur, et brûlent en dégageant de l'acide sulfureux et laissant un sulfate neutre. On n'a encore étudié qu'un petit nombre de ces sels.

Sulfanilinamate sodique, $\dot{N}a\,\dddot{S} + an\,Ad\,\ddot{S}$. Il cristallise, par l'évaporation spontanée, en tables assez grandes, à huit côtés, contenant 1 atome ou 14 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau, qui s'en va à l'air sec et chaud. *Gerhardt* rapporte qu'il avait une fois obtenu ce sel en gros prismes contenant 12 atomes ou 52 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau de cristallisation; à une douce chaleur, ce sel fondit dans une eau de cristallisation, et redevint cristallin par le refroidissement. Le sulfanilinamate à 1 atome d'eau est très-soluble dans l'eau; il se dissout aussi dans l'alcool : il se dépose en aiguilles prismatiques par le refroidissement d'une solution alcoolique saturée à chaud. Il est insoluble dans l'éther. Chauffé jusqu'à décomposition, il se boursoufle, en offrant des mouvements vermiculaires.

Le *sulfanilinamate ammonique* cristallise, par évaporation spontanée, en tables minces, brillantes, rectangulaires, ne contenant pas d'eau de cristallisation. Il est très-soluble dans l'eau.

Le *sulfanilinamate barytique* est assez soluble, et cristallise en prismes rectangulaires.

Le *sel cuivrique* se dissout dans l'eau; la solution est d'un vert clair, et dépose le sel en prismes courts, durs, brillants, et d'une couleur tellement foncée qu'elle paraît noire. Il renferme 4 atomes d'eau de cristallisation, qui ne s'en vont qu'au-dessus de + 100°. Le sel anhydre est jaune; il se dissout dans l'eau en vert clair. Par l'évaporation de la solution bouillante, le sel se dépose à l'état jaune et anhydre.

Le *sel argentique* est soluble, et cristallise en écailles brillantes; il se décompose facilement, avec réduction d'argent.

Sel ammonique. On l'obtient en dissolvant l'aniline et l'acide ensemble dans l'eau chaude. Par le refroidissement, il se dépose d'abord un excès d'acide, puis le sel anilique en lamelles.

Transformations de l'acide sulfanilinamique. a. Action des corps halogènes. L'eau de *chlore* colore l'acide, d'abord en rouge, puis en rouge brun. Le *brôme*, en dissolution très-étendue, donne un précipité blanc, caséeux, qui n'a pas été examiné. *b. Action des acides.* L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid. A chaud, il se

dégage du gaz oxyde nitrique : la liqueur devient rouge, et dépose, par le refroidissement, une matière rouge, résineuse, sans indice de cristallisation. L'*acide chromique* colore la solution de l'acide en rouge, mais sans rien séparer. *c. Action de la distillation sèche.* Soumis à la distillation sèche, l'acide se charbonne sans fondre, et conserve la forme des cristaux ; il se dégage du gaz acide sulfureux, et il passe dans le récipient du sulfite anilique fondu, qui se prend en cristaux. *d.* Par la *fusion avec l'hydrate potassique,* il se dégage 2 atomes d'aniline, pendant qu'il reste 1 atome de sulfate potassique. Par le traitement avec la potasse caustique, il ne se développe aucune des combinaisons contenant de l'amide anilique ; il ne se dégage que de l'aniline.

5. *Aniline traitée par le biacichlorure benzoïque.* Au rapport de *Gerhardt*, quand on fait tomber l'acichlorure benzoïque goutte à goutte sur de l'aniline anhydre, la masse s'échauffe, se colore en rouge, et devient bientôt cristalline. On lave ensuite cette masse à l'eau bouillante, qui dissout du chlorure anilique; puis on lave avec de l'eau froide contenant un peu de carbonate sodique, pour enlever des traces d'acide benzoïque libre, et on la dissout dans l'alcool bouillant : par le refroidissement et l'évaporation spontanée, elle se dépose en cristaux colorés, qu'on soumet à la distillation sèche pour les décolorer; la matière fond, et passe sous forme d'une huile incolore, qui se dépose, à l'état cristallin, dans le col de la cornue. Ce qui passe en dernier lieu doit être recueilli dans un récipient particulier, parce que c'est un mélange avec un corps huileux, non cristallisable. Il reste un peu de charbon dans la cornue. Le corps cristallisable, qui passe d'abord, *Gerhardt* l'a nommé *benzanilide.* Or, c'est une combinaison de la benzamide avec la copule de l'aniline $= C^{12} H^{6}$. Il faut donc l'appeler :

Benzanilinamide. Par l'évaporation spontanée de la dissolution alcoolique, ce corps se dépose en écailles cristallines nacrées, insolubles dans l'eau. La benzanilinamide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	26	79,220
Hydrogène.....	22	5,568
Nitrogène.....	2	7,100
Oxygène.....	2	8,112

Poids atomique : = 2465,46. Formule : $(\dot{N}H^3 + C^{54}H^{40}O^2) + C^{12}H^6$. 1 atome de biacichlorure benzoïque se décompose en donnant naissance à 6 atomes d'aniline, 3 atomes de chlorure anilique et 3 atomes de benzanilinamide; les atomes de ce dernier corps proviennent de la perte de 3 équivalents d'hydrogène, employés à la formation de l'ammonium dans les 3 équivalents de chlorure anilique.

6. *Action du sulfide carbonique.* Mêlée avec du sulfide carbonique, l'aniline dégage, selon *Hofmann*, du sulfide hydrique, et se change en un corps cristallisé en paillettes, composé de $C^{13}H^{12}N^2S$. On l'obtient aussi en soumettant le rhodanure anilique à la distillation sèche.

Traité par une solution alcoolique d'hydrate potassique, ce composé sulfuré se dissout peu à peu : le soufre s'échange contre l'oxygène de la potasse, et dans la solution ainsi obtenue, qui renferme du sulfure potassique, il se dépose de beaux cristaux incolores, composés de $C^{13}H^{12}N^2O$. La même combinaison se produit lorsque l'aniline absorbe du gaz acichlorure carbonique : elle se convertit en une matière cristalline, à laquelle l'eau enlève du chlorure anilique, en laissant des cristaux du corps en question.

Ces corps, d'après leur composition, paraissent être, comme les précédents, des anilinamides : le premier, une anilinamide de sulfide carbonique $= \dot{C}\dot{N}H^2 + C^{12}H^6$, et le dernier, une anilinamide d'acide carbonique $= \dot{C}\dot{N}H^2 + C^{12}H^6$. Ces combinaisons pourront fournir le moyen d'expliquer la composition, jusqu'à présent incompréhensible, de beaucoup de corps quaternaires.

7. *Action de l'acide cyanhydrique.* Un mélange de sulfate anilique et de cyanate potassique dépose, au bout de quelques instants, des cristaux d'un corps qui a la composition du cyanate anilique; mais ce n'est pas ce dernier sel : car les alcalis n'en séparent pas d'aniline, de même que les acides n'en séparent ni de l'acide cyanique, ni des produits de transformation de celui-ci. *Hofmann* le regarde comme de l'urée, dans laquelle l'ammoniaque a été remplacée par de l'aniline. Bien que cette manière de voir s'accorde avec la composition, elle a cependant contre elle, que le produit serait formé par de l'ammoniaque unie à deux copules différentes. Il faut plutôt admettre que les éléments de l'acide

cyanique se combinent avec la copule de l'aniline, pour former une copule toute nouvelle. On n'a pas encore examiné comment ce produit, comparé à l'autre, se comporte avec l'acide nitrique et avec l'acide oxalique.

L'aniline paraît exercer une action énergique sur les animaux vivants. Un lapin, auquel on avait fait prendre $\frac{1}{2}$ gramme d'aniline étendue de $1\frac{1}{2}$ gramme d'eau, fut atteint de violents spasmes cloniques, suivis d'une respiration très-pénible, et d'une paralysie complète avec la dilatation de la pupille. Après 24 heures, l'animal n'était pas encore revenu à son état normal; on le tua, et on ne trouva rien de remarquable à l'ouverture du corps. Appliquée sur les yeux, l'aniline produit un effet inverse: la contraction de la pupille.

Leucoline (1).

Cette base fut découverte par *Runge*, en même temps que l'aniline. Il la trouva dans l'huile de houille, et l'appela *leucol* (de λευκός, blanc), parce qu'elle ne produit pas de réactions colorées, comme l'aniline et la pyroline. (La première donne des réactions bleues, rouges et jaunes, et la dernière, des réactions rouges.)

En 1844, *Gerhardt* l'obtint par la distillation de la strychnine, de la quinine et de la cinchonine avec l'hydrate potassique; il l'appela *quinoline*. Enfin, *Hofmann* l'étudia complétement, et fit voir que la leucoline et la quinoline sont identiques.

Nous avons déjà vu, à l'histoire de l'aniline, comment on sépare ces bases l'une de l'autre, au moyen de la distillation: l'aniline passe d'abord; puis vient un mélange d'aniline et de leucoline, dans lequel la proportion d'aniline diminue rapidement. On est sûr que toute l'aniline a passé, lorsqu'une goutte du liquide distillé, qu'on laisse tomber dans un mélange d'hypochlorite cal-

(1) Voyez: *Sur quelques produits de la distillation des houilles*, par Runge. (Annales de Poggendorff, t. XXXI, 65, p. 513; — t. XXXII, p. 328.)

Étude chimique des bases organiques de l'huile de houille, par W. Hoffmann. (Annales de chimie et de physique, t. IX, p. 129.)

Sur la quinoline, par Gerhardt; — *Revue scientifique*, par Bromeis. (Annales de Liebig, t. LII, p. 130.)

De l'identité du leucol et de la quinoline, par Hoffmann.

(*Note du traducteur.*)

cique et d'eau, ne produit plus de coloration bleue ou bleuâtre; ce qui passe alors est de la leucoline, constituant environ les $\frac{2}{3}$ du poids des bases mélangées. Mais le produit de la distillation est ordinairement jaunâtre. Pour le décolorer, on précipite une solution alcoolique de chlorure mercurique par la leucoline impure, et on décompose le précipité lavé par une solution aqueuse de sulfide hydrique, on évapore la solution de chlorure leucolique ainsi obtenue, et on distille le sel avec l'hydrate potassique : ce qui passe est incolore jusqu'à la dernière goutte.

La leucoline pure est un liquide oléagineux, d'une odeur agréable, rappelant celle de l'huile d'amandes amères, et d'une saveur très-caustique. Elle se maintient liquide jusqu'à — 20°. Elle bout à + 239°. Son poids spécifique est 1,081, à + 10°. Elle réfracte la lumière plus fortement que l'aniline ; son coefficient de réfraction est 1,645, comme celui du sulfide carbonique. Elle ne conduit pas l'électricité, et réagit alcalinement, comme l'aniline, sur la couleur violette des dahlias.

Elle absorbe l'oxygène de l'air, devient jaune, se résinifie, et laisse alors, par la distillation, un résidu jaune. Elle est susceptible de s'enflammer, et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse.

A l'état de vapeur, la leucoline supporte la température rouge, et on peut la faire passer, sans décomposition, sur de la chaux caustique incandescente.

Elle se dissout peu dans l'eau froide, et un peu plus dans l'eau bouillante, d'où l'on peut l'extraire par l'éther. Elle est miscible, en toutes proportions, avec l'esprit-de-vin, l'alcool de bois, l'éther, l'aldéhyde, l'acétone, le sulfide carbonique, les huiles grasses et volatiles. Avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, la colophane, le copal, le camphre et le caoutchouc, elle se comporte comme l'aniline, et ne précipite pas l'albumine.

En analysant la leucoline, *Hoffmann* et *Bromeis* sont arrivés aux résultats concordants que voici :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	18	83,104		
Hydrogène....	16	6,136	Ammoniaque.	13,06
Nitrogène.....	2	10,760	Copule.....	86,94

Poids atomique : 1627,06. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{18}H^{10} = \dot{H}k$ Ak.

Bromeis confirma le poids atomique par l'analyse du sel double platinique ; mais il admit, par le calcul, 19 atomes de carbone, c'est-à-dire, 1 atome de plus que ne donnait l'analyse. Il trouva que la leucoline se combine avec 2 atomes d'eau pour former *lk* $\dot{A}m + \dot{H}$, quand on y verse de l'eau à 0°. Cet hydrate se maintient liquide, et ne se solidifie pas à — 20°. A + 15°, il se trouble en perdant 1 atome d'eau ; mais il reste encore hydraté à + 100°. Au-dessus de cette température, il se déshydrate, et la leucoline devient anhydre.

Sels leucoliques. Ces sels cristallisent beaucoup moins facilement que les sels aniliques. Ils sont inodores. Les alcalis en séparent la leucoline sous forme d'un coagulum qui se change peu à peu en une huile. En ajoutant de l'aniline à un sel leucolique, on développe sur-le-champ l'odeur de leucoline : celle-ci est donc une base plus faible que l'aniline. Comme l'aniline et les sels aniliques, la leucoline et ses sels communiquent au bois de pin et de sapin une couleur jaune ; mais cette réaction est loin d'être sensible pour la leucoline.

Chlorure leucolique, lk Am Cl. C'est un sel déliquescent, qu'on n'obtient pas cristallisé par voie humide. La leucoline absorbe le gaz acide chlorhydrique avec production de chaleur ; elle reste liquide tant que dure l'absorption, et se prend, par le refroidissement, en cristaux rayonnés. Suivant *Bromeis*, la leucoline paraît susceptible de se combiner avec 2 équivalents de gaz acide chlorhydrique, et ce produit peut se sublimer dans du gaz acide chlorhydrique. Il a une saveur acide. L'un et l'autre produits sont très-déliquescents à l'air.

Chlorure stannoso-leucolique. Il se présente sous forme d'un précipité caséeux, quand on mêle ensemble les chlorures stanneux et leucolique ; mais peu à peu il se réunit en cristaux dans la liqueur.

Chlorure mercurico-leucolique, 2 Hg Cl + *lk* Ak. On l'obtient sous forme d'une masse butyreuse, quand on traite la leucoline par une solution de chlorure mercurique ; mais il se précipite à l'état cristallin quand on mêle une solution alcoolique de leucoline avec une solution alcoolique de chlorure. Il se décompose à une chaleur modérée, en devenant rouge, puis noir.

Chlorure platinico-leucolique, lk Am Cl + Pl Cl^2. Il se précipite

sous forme d'une poudre jaune, cristalline, quand on mêle ensemble les deux sels. Si le mélange des solutions se fait à la température de l'ébullition, le sel se dépose, par le refroidissement, sous forme de petits cristaux prismatiques, jaunes d'or. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et renferme 29,312 pour cent de platine.

Chlorure antimonico-leucolique. La leucoline précipite le chlorure antimonique, et s'y combine. Si l'on dissout le précipité dans de l'acide chlorhydrique bouillant, il se dépose, par le refroidissement, un sel double cristallin.

Le *sulfate leucolique*, *lk* $\dot{A}m\,\dddot{S}$, forme un sirop épais. Si l'on mêle la solution éthérée de leucoline avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, le sel se sépare à l'état d'un liquide visqueux, et, conservé sous une couche d'éther dans un flacon fermé, il prend peu à peu un aspect cristallin. Par la dissolution dans l'alcool anhydre, on l'obtient régulièrement cristallisé; mais les cristaux sont déliquescents.

Nitrate leucolique, *lk* $\dot{A}m\,\dddot{N}$. L'acide nitrique étendu se combine avec la leucoline pour former un liquide jaune, qui, par l'évaporation dans le vide, cristallise assez faiblement en aiguilles incolores, groupées concentriquement, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel ne cristallise pas dans ce dernier véhicule. Il est insoluble dans l'éther. A l'air, il devient, au bout de quelque temps, rouge de sang. A une douce chaleur, il fond, et on peut le sublimer sous forme de petites étoiles cristallines.

Nitropicrate leucolique. Il ressemble tout à fait au sel anilique.

Oxalate leucolique. Il cristallise difficilement en une masse rayonnée et de consistance butyreuse. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. C'est là un moyen de séparer facilement l'aniline de la leucoline. A cet effet, on dissout de l'acide oxalique dans de l'alcool, et on sature avec cette solution la liqueur alcoolique et éthérée contenant les deux bases en mélange. Au bout de quelque temps, tout l'oxalate anilique a cristallisé; le sel leucolique reste en dissolution, avec une très-petite quantité de sel anilique.

Le *gallotannate leucolique* est un précipité blanc floconneux, qui se dissout dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Transformations de la leucoline. Nous avons vu plus haut

que la leucoline absorbe, comme la conéine, la nicotine, l'aniline, etc., l'oxygène de l'air, devient brune et se résinifie. On n'a pas examiné si le produit résineux ainsi obtenu a les propriétés d'une base.

Mise en contact avec l'*acide chromique solide*, la leucoline s'échauffe jusqu'à s'enflammer. Elle se résinifie par l'acide chromique dissous. Avec l'acide chlorhydrique et le *chlorate potassique*, elle forme à chaud une huile jaune orange, qui se solidifie par le refroidissement : elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud, où elle se dépose, par le refroidissement, à l'état amorphe. Avec le *chlore*, la leucoline s'échauffe et se convertit en une résine noire. Le *brôme* produit le même effet. L'*iode* s'y dissout, mais n'y forme pas de cristaux, comme dans l'aniline. L'*acide nitrique* fumant l'attaque peu ; on peut l'y faire distiller à plusieurs reprises : la plus grande partie du nitrate leucolique reste. Par une ébullition prolongée avec un grand excès d'acide, la leucoline se change en une résine soluble dans la potasse ; mais il ne se produit pas d'acide nitropicrique. Avec le surmanganate potassique, on obtient du suroxyde manganique, de l'acide oxalique et de l'ammoniaque. Le potassium se dissout dans la leucoline avec dégagement de gaz hydrogène ; il en résulte une combinaison incolore. On n'a pas examiné si cette combinaison est de la leucolinamide potassique, ou un composé de potasse avec la leucoline, produit par un reste d'eau.

La leucoline ressemble à l'aniline dans ses effets sur les animaux vivants.

Pyroline (1).

Cette base fut découverte par *Runge* en même temps que la leucoline. Il l'appela *pyrrhol*, de πυῤῥός, rouge, à cause de la couleur rouge qu'elle acquiert par l'action de l'acide nitrique. J'ai cru devoir changer son nom en celui de *pyroline*. On sait fort peu de chose sur cette base ; elle est très-volatile, d'une odeur pénétrante, et très-difficile à isoler.

(1) Voyez : *Sur quelques produits de la distillation des houilles*, par Runge. (Annales de Poggendorff, t. XXXI, p. 65.)

(*Note du traducteur.*)

Retirée du goudron de houille, la pyroline n'est guère pure, bien que sa présence soit exactement constatée par les réactifs. D'après *Runge*, on l'obtient, mais en petite quantité, par le procédé suivant : On prend de l'esprit de corne (liqueur ammoniacale obtenue par la distillation sèche de la corne de cerf ou des os dépouillés de la matière grasse); on le dépouille, par la filtration, de l'huile qu'il contient; on l'introduit dans un flacon, et on le décompose par l'acide sulfurique : le gaz acide carbonique, qui se dégage, est recueilli dans une lessive alcaline ou dans un lait de chaux. La pyroline se vaporise avec l'acide carbonique, et se dissout dans la liqueur, d'où l'on peut l'extraire par la distillation. Ainsi obtenue, elle est dissoute dans de l'eau, et a une odeur de rave. On sature le produit de la distillation par de l'acide chlorhydrique, et on le distille de nouveau : on obtient un liquide incolore, qui est du chlorure pyrolique. On en sépare la pyroline par la distillation avec de la potasse caustique.

D'après une description encore incomplète jusqu'à présent communiquée, la pyroline est un gaz à l'état pur, et exhale une odeur de grosses raves. Elle offre une réaction particulière caractéristique : un fragment de bois de sapin, humecté d'acide chlorhydrique et suspendu dans un flacon au-dessus d'un liquide contenant de la pyroline, se colore en rouge pourpre foncé, et cette couleur n'est pas détruite par le chlore. Le papier et la toile ne présentent pas cette réaction; ce n'est donc pas la fibre ligneuse qui donne lieu à la coloration, mais cette même substance du bois, qui donne, avec l'aniline, une couleur jaune. On décèle donc la présence de la pyroline dans le goudron de houille en agitant ce dernier avec un peu d'acide chlorhydrique, et mouillant avec ce liquide un morceau de bois de sapin : celui-ci se colore aussitôt en rouge vif. La pyroline se colore en rouge vif par l'action de l'acide nitrique.

Picoline (1).

Cette base fut découverte, en 1846, par *Anderson*; son nom vient de *pix*, poix, et *oleum*, huile. Pendant la distillation du

(1) Voyez : *Sur la picoline, nouvelle base provenant du goudron de houille*, par Anderson. (Annales de Liebig, t. LX, p. 86.)

(*Note du traducteur.*)

goudron de houille, il passe, comme nous l'avons vu pour l'aniline et l'acide phanolique, une huile volatile, l'huile de houille. Pour la rendre propre à l'usage et l'empêcher de brunir à l'air, on la mêle avec une certaine quantité d'acide sulfurique concentré, et on l'agite fortement : l'acide sulfurique se combine avec la naphthaline et les bases oléagineuses, pendant que d'autres substances, susceptibles de brunir à l'air, sont détruites. Lorsque l'huile s'est éclaircie après l'agitation, elle reste inaltérable à l'air, et dépose un magma acide noir. C'est là le produit brut qui doit servir à la préparation de la picoline. On l'épuise par l'eau, on filtre la solution et on sature l'acide libre par l'eau ammoniacale, qui passe avec le goudron de houille dans les fabriques à gaz extrait de la houille. Pendant cette saturation, il ne se sépare aucun corps oléagineux; mais à la distillation de la liqueur il passe, avec l'une des bases huileuses qui forment une couche sous l'eau, dans le récipient. Il reste, dans la cornue, du sursulfate ammonique et des sulfates à bases moins volatiles. Quant au liquide huileux recueilli dans le récipient, on le soumet à une nouvelle distillation : il passe d'abord de l'eau, puis de l'huile. Cette huile, qui se dissout d'abord dans l'eau qui passe, vient ensuite en partie surnager après que l'eau s'en trouve saturée. On ne distille pas toute l'huile, parce que celle qui passe à la fin est tout à fait neutre. On arrête donc la distillation au moment où ce qui passe ne réagit plus sur le papier de tournesol rougi. On mêle le produit de la distillation avec de l'acide sulfurique, de manière à le rendre très-acide; on éloigne l'huile neutre qui avait été entraînée, et on distille de nouveau : il passe, avec de l'eau, la pyroline, pendant que les autres bases sont retenues par l'acide sulfurique. Dès que l'eau qui passe n'entraîne plus de pyroline, on sursature la liqueur acide de la cornue faiblement avec de l'hydrate potassique, on change de récipient, et on continue la distillation : les bases huileuses passent en partie dissoutes dans l'eau, en partie la surnageant. On mêle le produit de la distillation avec quelques fragments d'hydrate potassique, qui, en se dissolvant dans l'eau, lui enlèvent la faculté de dissoudre les bases; celles-ci viennent surnager; on les enlève, et on les verse sur des fragments d'hydrate potassique fondu, qui s'emparent d'un reste d'eau. Après les avoir ainsi dépouillées de leur eau, on les rectifie à part. Pendant cette opération, la picoline passe d'abord seule; puis vient un mélange de

picoline et d'aniline, enfin la leucoline. Pour s'assurer si l'aniline a commencé à distiller, on se sert d'un mélange d'hypochlorite calcique et d'eau, dans lequel on fait tomber de temps en temps des gouttes du liquide qui distille. Tant qu'il ne se manifeste pas de coloration bleue, il ne passe que de la picoline; mais dès que la couleur bleue se montre, on change de récipient, parce que la picoline passe alors, mêlée avec de l'aniline. On verse le produit de la distillation sur de l'hydrate potassique solide, et on distille jusqu'à ce que le point d'ébullition reste stationnaire à $+ 133^{\circ}\frac{1}{3}$. Ce qui passe est de la picoline pure.

La picoline est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur forte, pénétrante, aromatique, qui, en s'affaiblissant, a quelque chose de rance; cette odeur persiste longtemps aux mains et aux vêtements. Sa saveur est âcre, brûlante et très-amère, en solution étendue. Elle se maintient fluide à $- 20^{\circ}$. Son point d'ébullition est invariable à $+ 133^{\circ},33$. Elle ne s'altère pas à l'air : une petite quantité, conservée dans un grand flacon, reste inaltérable, quelque souvent qu'on ouvre ce flacon. A $+ 10^{\circ}$, son poids spécifique est $= 0,955$. Elle est miscible en toute proportion avec l'eau, en donnant une solution incolore; elle ne se dissout pas dans l'eau contenant de la potasse ou des sels à bases alcalines fixes; c'est là, comme nous avons vu, un moyen de la séparer de sa solution aqueuse. Elle se dissout facilement dans l'esprit-de-vin, l'esprit de bois, l'acétone, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Elle bleuit le papier de tournesol rougi, mais elle n'altère pas la couleur du suc du chou rouge. Elle fume beaucoup au contact d'une tige de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique. Elle ne coagule pas l'albumine.

D'après une analyse d'*Anderson*, la picoline se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	12	77,453		
Hydrogène.....	14	7,506	Ammoniaq.	18,258
Nitrogène.....	2	15,041	Copule....	81,742

Poids atomique : $= 1163,86$. Formule : $NH^3 + C^{12}H^6 = pic\ Ah$. Cette formule s'accorde parfaitement avec celle de l'aniline. La picoline est donc isomère avec l'aniline. Mais elle s'en distingue nettement : 1° par son poids spécifique : la picoline nage sur l'eau,

tandis que l'aniline y tombe au fond; 2° par son point d'ébullition : l'aniline bout à une température d'environ 50° supérieure au point d'ébullition de la picoline; 3° par sa solubilité dans l'eau : l'aniline s'y dissout difficilement, tandis que la picoline est miscible en toute proportion avec l'eau froide; 4° la picoline ne donne pas les réactions colorées de l'aniline avec les hypochlorites, ni avec un fragment de bois de pin ou de sapin trempé dans l'acide chlorhydrique; enfin 5° elle n'éprouve pas, de la part de l'acide chromique, les mêmes changements que l'aniline.

On sait que l'acide sulfurique décompose l'essence de térébenthine en plusieurs huiles isomères de propriétés différentes. On peut donc demander si, par le mélange de l'huile de houille avec l'acide sulfurique concentré, il ne se produit pas un changement analogue dans les éléments de la copule de l'aniline, de telle façon qu'une partie de l'aniline se convertirait en picoline.

Sels picoliques. La picoline forme, avec les acides, des sels d'une saveur très-amère, et qui cristallisent en général moins facilement que les sels aniliques. Quelques-uns sont déliquescents. Cependant, on les obtient assez bien cristallisés par l'évaporation des solutions aqueuses. Préparés avec une solution éthérée de pyroline, ils se séparent souvent à l'état sirupeux. A l'air, ils se conservent mieux que les sels aniliques. Quelquefois ils se colorent en brun, sans avoir passé par la nuance rouge.

Chlorure picolique, *pic* Am Cl. Il est très-soluble. La solution concentrée se prend, par l'évaporation, en une masse de cristaux prismatiques. Le sel peut être sublimé en cristaux transparents, déliquescents à l'air.

Chlorure platinico-picolique, *pic* Am Cl + Pt Cl^2. Il se précipite sur-le-champ, par le mélange des chlorures picolique et platinique, en solutions concentrées. Il ne se précipite qu'au bout de quelques instants en solutions étendues. Pour le débarrasser d'un excès de picoline, on le redissout à chaud dans une solution faible et acide de chlorure platinique; par le refroidissement, il se dépose en aiguilles jaunes qui peuvent acquérir jusqu'à un demi-pouce de longueur. Il est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que la plupart des autres sels platiniques doubles à bases végétales. Une partie du sel double se dissout dans 4 parties d'eau bouillante. Il renferme 32,959 pour cent de platine.

Chlorure mercurico-picolique, Hg Cl + *pic* Ak. Quand on mêle

une solution de chlorure mercurique avec la picoline, le sel se précipite sous forme d'une masse caséeuse, pourvu que la liqueur soit un peu concentrée. Dans une liqueur étendue, il se dépose peu à peu à l'état d'aiguilles d'un éclat soyeux, groupées en étoiles. Il se dissout dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Il se dissout assez bien dans l'alcool bouillant, et se dépose en prismes ou en cristaux penniformes, suivant que le refroidissement de la liqueur est plus ou moins lent. Par l'ébullition dans l'eau, on en sépare de la picoline, et il se dépose une poudre blanche. Le sel sec perd aussi de la picoline par la chaleur. En le saturant par de l'acide chlorhydrique, on obtient un sel $= pic\ \dot{A}m\ \dot{C}l + \dot{H}g\ \dot{C}l$. Mais on ne l'a pas autrement étudié.

Sulfate picolique, *pic* $\dot{A}m\ \dddot{S}$. C'est un sel déliquescent; on peut l'obtenir cristallisé quand, pendant l'évaporation de la liqueur au bain-marie, on y ajoute de temps en temps un peu de picoline, et qu'on laisse refroidir le résidu jusqu'à consistance huileuse : il se dépose une masse transparente, entremêlée de cristaux tabellaires. A l'air, il se réduit en un liquide épais, qui prend peu à peu une teinte brunâtre. Il se dissout facilement dans l'alcool; mais on ne l'obtient pas cristallisé dans une solution saturée à chaud. Il est insoluble dans l'éther. Le sel desséché à + 100° est du bisulfate picolique, contenant 2 atomes ou 9,42 pour cent d'eau, $= pic\ \dot{A}m\ \dddot{S} + \dot{H}\ \dddot{S} + \dot{H}$.

Nitrate picolique, *pic* $\dot{A}m\ \dddot{N}$. On l'obtient sous forme d'une poudre blanche cristalline, qui se sublime en cristaux penniformes.

Oxalate picolique, *pic* $\dot{A}m\ \dddot{C}$. On l'obtient en mêlant de l'acide oxalique avec de la picoline en excès, et évaporant la solution sur de la chaux caustique et anhydre. Dans une solution très-concentrée, il se dépose en prismes courts, partant d'un centre commun. Par une évaporation prolongée, la liqueur finit par se prendre en une masse solide. Le sel est très-soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool anhydre. A l'air, il exhale l'odeur de la picoline, et à + 100°, il se dégage tant de picoline, que le sel devient acide et se change en un liquide épais, qui dépose peu à peu des cristaux aciculaires.

Transformations de la picoline. 1° *Action des corps halogènes.* a. *Chlore.* La picoline anhydre absorbe le gaz chlore avec une

grande facilité; il se dépose des cristaux incolores, qui paraîssent être du chlorure picolique; mais bientôt après la masse s'épaissit, devient brune, et finit par se prendre en un corps résineux. En traitant celui-ci sous l'eau avec une plus grande quantité de chlore, et distillant la liqueur, il passe, avec les vapeurs aqueuses, un corps cristallisé; et après que l'eau a passé, on obtient un autre sublimé, en laissant du charbon dans la cornue. On n'a pas encore examiné ces corps.

b. *Brôme.* En traitant la picoline par un excès d'acide bromhydrique saturé, il se produit un précipité abondant rougeâtre, qui se tasse après quelques heures, et forme une huile transparente rougeâtre; celle-ci n'a pas les propriétés d'une base; elle ne se dissout pas dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

2° *Action de l'acide nitrique.* La picoline se dissout sur-le-champ dans l'acide nitrique de 1,5 poids spécifique; mais la solution ne bleuit pas comme celle de l'aniline. Par la chaleur, il se développe du gaz oxyde nitrique ou de l'acide nitreux, quoique très-difficilement. Si, après avoir chauffé la liqueur quelque temps, on l'évapore jusqu'à un faible résidu, il se forme de gros cristaux en tables rhomboïdales. C'est un sel picolique, dont on n'a pas examiné l'acide. La potasse en développe de la picoline; la liqueur alcaline devient rouge, mais ne dépose pas, par l'évaporation, de picronitrate potassique.

Odorine (1).

Cette base est la première qui fut préparée par voie artificielle. Elle fut découverte en 1826 par *Unverdorben*, dans l'esprit de corne et dans l'huile empyreumatique qui l'accompagne; elle se produit pendant la distillation sèche des matières organiques nitrogénées, surtout des matières albumineuses et gélatineuses, d'origine animale ou végétale. Son nom vient du latin *odor*, odeur; c'était, à l'époque où elle a été découverte, la seule base odorante.

(1) Voyez : *Recherches sur les matières organiques soumises à une température élevée*, par O. Unverdorben. (Annales de Poggendorff, t. VIII, p. 253.)

(*Note du traducteur.*)

Plus tard, *Unverdorben* trouva qu'elle était accompagnée de deux autres bases semblables, l'aniline et l'olanine.

Le liquide oléagineux qui se forme par la distillation des matières organiques nitrogénées porte, après avoir été rectifié, le nom d'*huile de Dippel :* il renferme, outre le carbonate ammoniacal, plusieurs des bases déjà indiquées. D'après le précepte d'*Unverdorben*, on sature le carbonate ammoniacal aussi exactement que possible par de l'acide nitrique étendu, jusqu'à ce que la réaction alcaline de l'huile ait disparu. Mais il faut se garder d'employer trop d'acide, parce qu'on enlèverait en même temps les bases organiques. Pour cela, on peut se laisser guider par la cessation de l'effervescence. Le mieux est de n'employer à la fois que de très-petites quantités d'acide, et d'en déverser l'excédant après que l'ammoniaque a été saturée. On décante ensuite l'huile, et on la distille au bain-marie, mais sans addition d'eau. Le liquide qui passe d'abord est de l'odorine. On examine de temps en temps le produit de la distillation, en en faisant tomber une goutte dans de l'eau : s'il se dissout, c'est de l'odorine; si l'eau se trouble, c'est un indice qu'une autre base, l'animine, a commencé de passer à la distillation. On change alors de récipient, pour n'avoir que de l'odorine pure. En continuant la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste plus que $\frac{1}{20}$ dans la cornue, on obtient un mélange d'odorine et d'animine; le vingtième qui reste est un mélange d'animine et d'olanine.

L'odorine est un corps oléagineux, incolore, réfractant fortement la lumière, d'une odeur particulière désagréable, différente de celle de l'huile de Dippel; sa saveur est brûlante, analogue à l'odeur. Elle rétablit la couleur du papier de tournesol rougi; elle ne se solidifie pas à — 25°, bout environ à + 100°, et se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. Elle se combine avec les acides pour former des sels. Elle dissout les résines, et ses solutions sont décomposées par la distillation avec l'eau; elle se combine aussi avec diverses substances extractiformes, et ces combinaisons sont décomposées, non plus par la distillation, mais par des bases salifiables plus fortes. On n'a pas encore examiné sa décomposition et sa capacité de saturation.

Les *sels odoriques* sont remarquables en ce qu'ils sont tous huileux. Ils sont peu stables. Les sels neutres exhalent de l'odo-

rine, et se changent en sursels; il ne reste que l'acide, si ce dernier est solide et faible. Les sels à acides forts et volatils peuvent être en partie distillés avec l'eau; tels sont le nitrate, le chlorhydrate et l'acétate. Presque toutes les autres bases déplacent l'odorine de ses combinaisons avec les acides. Ces sels méritent un nouvel examen.

Le *chlorure odorique* se produit quand on fait absorber du gaz acide chlorhydrique à l'odorine. C'est une huile incolore, restant liquide jusqu'à — 25°, distillant sans altération, et très-soluble dans l'eau. Le sel fluide est hydraté. On l'obtient anhydre en chauffant le chlorure double cuprico-odorique dans un vase distillatoire; le chlorure odorique se sublime sous forme d'une matière incolore, grasse, cristalline, presque inodore, et déliquescente à l'air.

L'*iodure ammonique* est jaune brun, préparé avec l'iode et l'odorine; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Par la distillation de sa solution aqueuse, il passe une partie de l'odorine, en laissant un sursel.

Sulfate odorique. Quand on mêle l'acide sulfurique hydraté concentré avec un peu plus d'odorine qu'il n'en peut saturer, le mélange s'échauffe si fortement, qu'il entre en ébullition; le sel neutre tombe au fond comme une huile pesante, sans se dissoudre dans l'excès d'odorine. Il est très-soluble dans l'eau, et, par la distillation ou l'évaporation de la liqueur, il reste du sursulfate odorique, dont les propriétés n'ont pas été décrites.

Sulfite odorique. Il se produit, pendant que l'odorine absorbe du gaz acide sulfureux. Par l'application de la chaleur, il se forme un sel oléagineux, qui peut être distillé sans altération; il est soluble en toute proportion dans l'eau; il se transforme à l'air en sulfate, et les acides le décomposent avec dégagement de gaz acide sulfureux.

Nitrate odorique. C'est un liquide oléagineux, qui peut être distillé; mais il se décompose alors partiellement. Le produit de distillation est un mélange de nitrate et de nitrite avec une huile empyreumatique, et le résidu renferme, outre du sel non décomposé, une matière extractiforme et une résine soluble dans la potasse.

Le *carbonate odorique* est une huile volatile.

En chauffant le *borate* et le *benzoate odoriques*, la base s'en va par l'évaporation; il n'en reste que des traces avec opiniâtreté.

On ne peut pas obtenir de combinaison avec l'*acide arsénieux*,

Sels doubles odoriques. Ces sels sont plus stables et mieux caractérisés.

Chlorure cuprico-odorique. On obtient un sel double neutre en traitant l'odorine par du chlorure cuivrique. On se le procure anhydre en dissolvant du chlorure cuivrique anhydre dans de l'alcool anhydre, et traitant la liqueur par un excès d'odorine anhydre. Si la liqueur n'est pas trop étendue, le sel se dépose sous forme d'un précipité brun, cristallin, qui se redissout en chauffant la liqueur, et se dépose, par le refroidissement, en prismes jaune brunâtre, courts, à quatre pans, ou en cristaux lamellaires. Il se dissout dans 500 parties d'alcool froid, et dans 100 parties d'alcool bouillant anhydre. On peut évaporer la solution à chaud, sans décomposition. L'eau, ainsi que l'alcool de 0,75, décomposent le sel en chlorure odorique, qui se dissout, et en sous-chlorure cuivrique, qui reste. A + 100°, il ne s'altère pas, et ne perd pas d'eau. A une température plus élevée, il donne, à la distillation, de l'odorine anhydre, et laisse un sel fondu, brun foncé, visqueux, contenant un léger excès de base, et qui, après le refroidissement, a la consistance de la glu. A une chaleur plus forte, il se décompose un peu d'odorine, il se sublime du chlorure odorique, et il reste du chlorure cuivreux. La potasse caustique le décompose, en donnant de l'odorine. La formation de ce sel peut servir à se procurer l'odorine parfaitement exempte de toute huile empyreumatique, car l'odorine, séparée par la potasse, est tout à fait pure. On prépare le sel double neutre en mêlant une solution de chlorure cuivrique avec une solution de chlorure odorique dans de l'alcool anhydre, et ajoutant à la liqueur un tiers d'éther. Au bout de quelque temps, le sel double se dépose en cristaux lamellaires qu'on lave, après avoir décanté l'eau mère, avec un mélange de parties égales d'éther et d'alcool anhydre. Ce sel est assez soluble dans l'eau; il exige, pour se dissoudre, 6 parties d'alcool anhydre froid, et beaucoup moins d'alcool bouillant. Il se décompose à l'air, en dégageant de l'odorine et bleuissant. Par la chaleur, il fond en un liquide jaune brun, et se prend, par le refroidissement, en une masse jaune, semblable à de la stéarine. Chauffé plus fortement, il donne du chlorure odorique, en laissant du chlorure cuivreux et un peu de charbon.

Chlorure mercurico-odorique. On l'obtient par le mélange des chlorures odorique et mercurique. Par l'évaporation de la liqueur,

il se dépose une huile limpide, qui est un sel double inaltérable à l'air. En mêlant la solution aqueuse de chlorure mercurique avec une solution d'odorine, il se dépose un sel hydraté sous forme d'une poudre cristalline; il se dissout dans 10 parties d'eau bouillante, et cristallise en grande partie par le refroidissement. On ne peut pas le faire bouillir, parce que l'odorine s'en va avec les vapeurs d'eau, tandis que le chlorure reste. Il en est de même du sel anhydre. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se décompose peu à peu à l'air libre.

Chlorure platinico-odorique. Ce sel double, en beaux cristaux jaunes, est soluble dans 4 parties d'eau. Il forme avec l'odorine un soussel pulvérulent, très-peu soluble. Il se dissout un peu dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement. Ces deux sels doubles se comportent avec les réactifs comme les sels auriques correspondants.

Chlorure aurico-odorique. Il se précipite, par le mélange des chlorures aurique et odorique, en cristaux déliés, jaunes, solubles dans 20 parties d'eau bouillante; la plus grande partie se dépose par le refroidissement. Sa solution aqueuse rougit le papier de tournesol. Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau; il est insoluble dans l'éther. Il fond en se décomposant en chlorure odorique, en gaz chlore et en or métallique. Comme il est inodore, tout à fait inaltérable à l'air, et que les alcalis en dégagent de l'odorine, il paraît être propre à déterminer la capacité de saturation de l'odorine. Il se dissout dans les acides ainsi que dans l'eau bouillante, et il se dépose intact par le refroidissement. En mêlant le chlorure aurique avec de l'odorine, il se précipite une poudre saline jaune, presque insoluble dans l'eau. Il se dissout un peu dans l'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, sous forme de granules. Il est inaltérable à l'air, fond sans se décomposer, et devient, par le refroidissement, jaune et transparent. A une chaleur plus forte, il distille du chlorure odorique, avec séparation d'or métallique et de quelques autres produits de décomposition. L'acide nitrique ne le dissout que difficilement, même à la température de l'ébullition.

Sulfate cuprico-odorique. L'odorine dissout le sulfate cuivrique en bleu intense; il reste un sous-sulfate cuivrique : il suit de là que la solution renferme une combinaison de sulfate odorique avec le sulfate cuivrique. Par l'évaporation, elle

donne un soussel double vert, d'où l'excès d'odorine se volatilise.

Acétate cuprico-odorique. En traitant la solution aqueuse d'acétate cuivrique par de l'odorine, il ne se forme pas de précipité; par l'évaporation spontanée, il se produit, à mesure que l'excès d'odorine se volatilise, un sel odorique en cristaux vert pré, dont la base ne s'en va pas à l'air. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Par la distillation, soit seule, soit en solution aqueuse, il passe d'abord de l'odorine, puis de l'acétate odorique, et il reste dans la cornue une solution d'acétate cuivrique neutre, mêlé d'un précipité de sel surbasique brun.

L'odorine ne dissout ni l'hydrate ni le carbonate cuivriques.

Transformations de l'odorine. Unverdorben n'a étudié que l'action du chlore et de l'iode sur l'odorine. *a. Chlore.* L'odorine, sur laquelle on fait arriver du gaz chlore, se décompose : il se forme du chlorure odorique, et la masse se transforme en un liquide jaune, épais : l'eau en enlève le sel, et laisse un magma jaune. Ce corps renferme deux tiers d'odorine; un tiers se combine avec l'acide. La matière jaune se dissout en partie dans la potasse, et les acides en précipitent une poudre jaune brun. La partie insoluble dans la potasse est une substance résinoïde, fusible, qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré.

b. Action de l'iode. Les produits résultant de l'action de l'iode sur l'odorine ne ressemblent pas à ceux du chlore. Il se forme une matière extractiforme soluble dans l'éther, précipitable par les sels plombique et argentique, et une substance pulvérulente.

Animine (1).

Cette base fut décrite, en 1827, par *Unverdorben.* Son nom vient de *animal*, parce que l'animine se trouve, ainsi que l'odorine, dans l'huile animale de Dippel. On obtient l'animine après que l'odorine a cessé de passer à la distillation ci-dessus mentionnée. On agite le mélange de bases avec de petites portions d'eau

(1) Voyez : *Documents pour servir à la connaissance des produits de la distillation sèche des matières organiques*, par Unverdorben et Reichenbach. (Annales de Poggendorff, t. XXIV, p. 464.)

(*Note du traducteur.*)

qui extrait l'odorine ainsi qu'un peu d'animine; en sursaturant le liquide par de l'acide sulfurique, l'évaporant et le distillant avec une base, on sépare l'odorine. L'animine reste sous forme d'une huile; elle a l'odeur particulière qui caractérise l'esprit de corne de cerf purifié. Elle exige, pour se dissoudre, 20 parties d'eau froide, et une bien plus grande quantité d'eau bouillante; c'est pourquoi sa solution devient laiteuse par la chaleur, en déposant de l'animine, et s'éclaircit par le refroidissement. La solution colore en violet le papier de tournesol rougi. L'animine est miscible, en toutes proportions, avec l'alcool, l'éther et les huiles. On ignore sa composition et sa capacité de saturation. Elle a à peu près la même affinité pour les acides que l'odorine. Ses sels ont été peu étudiés; ils sont oléagineux comme les sels odoriques, mais très-peu solubles dans l'eau.

Sulfate animique. Il est oléagineux et peu soluble. Bouilli avec de l'eau, il perd une partie de la base, et il reste un sursel, soluble, en toute proportion, dans l'eau et dans l'alcool. On n'a pas examiné l'effet d'une ébullition plus prolongée.

Benzoate animique. Il est peu soluble dans l'eau froide, et plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'altère moins que le sel odorique.

Le *chlorure animique* forme des sels doubles avec les chlorures cuivrique, aurique et platinique. Le sel mercurique est une huile incolore, et le sel aurique une huile brune. Le sel platinique cristallise. Ils sont tous peu solubles dans l'eau.

Olanine (1).

Cette base fut découverte par *Unverdorben* en même temps que la précédente. Son nom se compose des premières syllabes d'*oleum* et *animal*. Elle forme la vingtième partie de ce qui reste dans la cornue. On agite le résidu avec vingt fois son poids d'eau, soit en une seule fois, soit en cinq portions successives : on enlève ainsi quelques traces d'animine, tandis que l'olanine reste insoluble. Elle présente l'aspect d'un liquide oléagineux un peu épais, semblable à une huile grasse; elle a une odeur particulière, pas trop désagréable; elle exerce une réaction à peine alcaline sur le papier

(1) Voyez la note de la page 239.

rouge de tournesol, brunit peu à peu à l'air, et se change en une substance qui sera décrite plus bas, et que *Unverdorben* a nommée *fuscine*. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout, en toutes proportions, dans l'alcool et dans l'éther. Ses sels sont tous oléagineux, et se comportent, d'après *Unverdorben*, comme les sels odoriques. Nous manquons encore de plus amples données sur ce sujet : nous ne connaissons que quelques sels doubles.

Chlorure ferrico-olanique. C'est une huile brun foncé, soluble dans 2 parties d'eau froide et dans le double d'eau bouillante. Quand on chauffe la solution saturée à froid jusqu'à l'ébullition, le sel huileux se dépose de manière à former deux couches à + 100°, qui se réunissent par le refroidissement. Ce sel n'est décomposé ni par les acides ni par l'ébullition. Il est soluble dans l'huile essentielle de cumin, et après que celle-ci s'est volatilisée, l'eau n'enlève le sel double qu'à la température de l'ébullition.

Chlorure mercurico-olanique. C'est une huile incolore. L'olanine se combine avec le chlorure mercurique pour former un sel olanique jaune, peu soluble, fusible et résineux. Il exige, pour se dissoudre, 1000 parties d'eau bouillante, et se dépose à l'état cristallin. Il est insoluble dans l'alcool, et ne se décompose pas par l'ébullition. En raison de ces circonstances, on peut dépouiller l'olanine des dernières traces d'odorine et d'animine, dont les sels se dissolvent dans l'alcool, et se décomposent par l'ébullition.

Chlorure aurico-olanique. C'est un sel double neutre oléagineux, brun foncé, soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid, et miscible, en toutes proportions, avec l'alcool et l'éther. Par une ébullition prolongée de ce sel avec l'eau, il se réduit un peu d'or. Il se produit un sel olanique anhydre, avec le chlorure aurique et l'olanine ; il est résineux, brun, dur, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. En traitant cette solution par de l'acide chlorhydrique, on obtient le sel double hydraté.

Chlorure platinico-olanique. C'est un sel double neutre, d'un aspect goudronneux, plus soluble dans l'eau que le sel double aurique. Insoluble dans l'éther, il se dissout assez bien dans l'alcool.

Ammoline (1).

Cette base fut découverte par *Unverdorben*, en même temps que les deux précédentes. Son nom dérive de *ammoniaque* et *oleum*. On l'extrait de l'huile de *Dippel* brute. Voici le mode d'extraction indiqué par *Unverdorben :* On mêle l'huile de *Dippel* non rectifiée avec de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence; on y ajoute ensuite une fois autant d'acide, et on fait digérer le mélange pendant quelques heures, en l'agitant souvent. Après que le liquide aqueux acide et l'huile se sont séparés, on déverse le premier, et on lave l'huile avec de l'eau, qu'on ajoute au premier liquide; celui-ci contient alors des sursels olanique, animique et odorique, ainsi que l'ammoline, saturée d'huile empyreumatique. On cherche à séparer cette huile en faisant bouillir la liqueur pendant trois heures dans un vase ouvert, et remplaçant l'eau à mesure qu'elle se vaporise. Dans cette opération, une partie de l'huile se volatilise, et une autre se sépare sous forme d'une résine empyreumatique brune. La liqueur devenue brune, on la mêle avec $\frac{1}{40}$ d'acide nitrique, et on l'évapore jusqu'à un quart de résidu. On l'étend ensuite de manière à lui rendre son premier volume; et après l'avoir presque complétement saturée de carbonate sodique, on la distille jusqu'à ce que le produit de la distillation n'exhale plus d'odeur d'odorine ni d'animine (2). Ce qui reste dans la cornue est un mélange de sulfate ammoniacal et de sulfate ammolique. Après la décantation, on sature l'acide sulfurique complétement par du carbonate sodique, et on évapore la liqueur : il se dégage du carbonate ammoniacal, en même temps qu'il se sépare une huile brune. On distille ensuite cette huile avec précaution : ce qui passe est de l'ammoline, souillée d'une huile empyreumatique sentant le raifort, d'un peu d'ammoniaque, etc.; il reste de la fuscine dans la cornue. On fait bouillir le produit de la distillation avec l'eau, qui dissout en partie l'huile empyreumatique (qui est soluble dans 20 parties d'eau), tandis qu'une autre

(1) Voyez la note de la page 239.

(2) On sature le liquide distillé par un excès d'acide sulfurique, on l'évapore, et on le sépare par la distillation avec de la chaux. Dans tout ce procédé, *Unverdorben* n'a pas dit ce qu'est devenu l'olanine.

partie est entraînée avec l'ammoniaque et d'autres substances étrangères. L'ammoline qui reste, après l'ébullition avec l'eau, est un corps incolore, oléagineux, qui tombe au fond de l'eau, et bleuit fortement le papier de tournesol rougi. L'ammoline est si peu volatile que, pendant l'ébullition avec l'eau, elle se sublime à peine. Elle se dissout dans 40 parties d'eau bouillante et dans 200 parties d'eau froide; on peut évaporer cette solution au point qu'il ne reste que l'ammoline. Elle se dissout, en toutes proportions, dans l'alcool et dans l'éther. Elle est détruite par le chlore; il se produit, outre le chlorure ammolique, de l'animine, de la fuscine, et une substance extractiforme. L'ammoline a une grande affinité pour les matières extractiformes et les résines. C'est la plus forte des bases qui viennent d'être indiquées. A la température de l'ébullition, elle déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux, ce qui tient sans doute au degré différent de volatilité de ces bases; mais un excès d'ammoniaque ne précipite des sels ammoliques qu'une petite quantité d'ammoline. Ses sels sont oléagineux, insolubles dans l'éther, et solubles en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Les sels à acides très-décomposables, tels que le sulfate et le nitrate ammoliques, sont en partie décomposés par la distillation, et donnent, mêlés de produits de décomposition, de l'ammoline libre. Les acétate et chlorure peuvent être distillés presque sans altération. Avec l'acide succinique et l'acide benzoïque, l'ammoline donne des sels huileux, que n'abandonnent pas les bases par la chaleur. On n'a pas étudié les sels doubles.

Fuscine (1).

La fuscine fut découverte et décrite, en 1826, par *Unverdorben*. Son nom vient de *fuscus*, brun sale. C'est évidemment un produit de transformation des bases précédentes. Elle ressemble tellement à l'*apoconine*, produit de transformation de la conéine, qu'on peut avec raison en soupçonner l'identité.

On la retire de l'huile brute des os distillés. A cet effet, on la mêle avec $\frac{1}{8}$ de son poids d'hydrate potassique et 6 parties d'eau, et on distille le mélange jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien des bases précédentes. On arrête ensuite la distillation. Il reste dans la

(1) Voyez la note de la page 239.

cornue une solution aqueuse de potasse, unie en partie à de l'acide carbonique; il y surnage un corps poisseux, qu'on enlève, et qu'on dépouille de toute trace de potasse par le lavage à l'eau. C'est un mélange de fuscine avec des matières semblables à de la poix. On le traite par de l'acide acétique, qui dissout la fuscine; on étend le mélange d'eau, on filtre, et on précipite la fuscine par du carbonate sodique. En traitant ce précipité par de l'alcool anhydre, on dissout la fuscine. Par l'évaporation de l'alcool, on l'obtient sous forme d'une masse blanche, fendillée. Elle est insoluble dans l'eau; les acides la dissolvent, et ces solutions laissent, après l'évaporation, des masses brunes, fendillées, qui se dissolvent dans l'eau ainsi que dans l'alcool hydraté, et ne s'altèrent pas à l'air, à l'état de siccité. Les acides succinique et benzoïque font une exception à cet égard; car leurs combinaisons sont insolubles dans l'eau. En mêlant une solution de fuscine avec un alcali, cette dernière se précipite; lavée et desséchée, elle offre l'aspect d'une poudre brune, qui ne fond pas par la chaleur, mais se charbonne en exhalant une odeur de corne brûlée. Tant à l'état sec qu'en dissolution dans les acides, la fuscine s'oxyde peu à peu en devenant rouge; les solutions renferment alors la même substance que l'alcool laisse insoluble, pendant qu'il dissout la fuscine. Mais ce n'est là qu'un passage intermédiaire, et bientôt l'altération s'étend tellement, qu'il se produit une matière brune, pulvérulente, insoluble dans tous les véhicules. La fuscine, le produit rouge intermédiaire et la substance insoluble prennent naissance pendant que l'huile de *Dippel* rectifiée noircit à l'air.

Bases organiques dans lesquelles l'ammoniaque est copulée avec $C^{12}H^6$ ou avec des combinaisons de ce radical.

Nous allons grouper ici plusieurs alcaloïdes artificiels, remarquables par le rapport dans lequel s'y trouvent les copules. Celles-ci sont constituées par $C^{12}H^6$, $C^{12}H^6 + \cancel{Cl}$, $C^{12}H^6 + \cancel{Br}$, et $C^{12}H^6O + \dddot{\cancel{N}}$, c'est-à-dire par le radical $C^{12}H^6$, par son chlorure, bromure, et son oxyde uni à de l'acide nitreux. Nous appellerons ce radical ou copule $C^{12}H^6$ *nilanyl*, et sa combinaison ammoniacale *nilanine*; de là, pour les autres bases, les noms de *chlornilanine*, *bromnilanine* et *nitronilanine*. Le nom de *nilanine* est une

transposition de celui d'*aniline*, fondé sur cette circonstance, qu'on peut regarder la chlornilanine comme de l'aniline dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est échangé contre 1 équivalent de chlore.

A. Nilanine (1).

La nilanine fut découverte, en 1845, par *Zinin*, qui l'appela *benzidine*. Cette base se produit par l'action du sulfide hydrique sur un corps qui sera décrit plus bas sous le nom de *nitrobenzide*. Ce corps se compose de $C^{12}H^{10}N^2$, dont la formule rationnelle peut être représentée, soit par $C^{12}H^6 + \mathbb{N}\mathbb{H}^2$ = nilanylamide, soit par $C^{12}H^{10} + \mathbb{N}$; = combinaison du radical $C^{12}H^{10}$ avec 1 équivalent de nitrogène, genre de composés dont il y a plusieurs exemples. En admettant la formule hypothétique $C^{12}H^6 + \mathbb{N}\mathbb{H}^2$, on n'a qu'à y ajouter 1 équivalent d'hydrogène pour avoir la formule de la nilanine : $\mathbb{N}\mathbb{H}^3 + C^{12}H^6$.

Pour préparer la nilanine, on dissout, d'après *Zinin*, la nitrobenzide dans de l'alcool anhydre saturé de gaz ammoniac sec. On obtient ainsi une liqueur rouge orange, dans laquelle on fait arriver du gaz sulfide hydrique, jusqu'à ce que la couleur soit devenue jaune : il se dépose des cristaux jaunes, qu'on redissout en chauffant la liqueur jusqu'à l'ébullition. Pendant cette opération, il se précipite beaucoup de soufre pulvérulent, la couleur brune disparaît, et la liqueur finit par devenir d'un jaune rougeâtre pâle. Après avoir séparé le dépôt de soufre à l'aide du filtre, la liqueur dépose, par le refroidissement, des lamelles cristallines blanc jaunâtre, d'un éclat argentin. Ces cristaux, vus au microscope, renferment des mélanges fortement colorés ; et ils prennent aussi une couleur plus foncée par l'effet de la conservation. On les dissout dans l'alcool bouillant, et on mêle la solution encore chaude avec de l'acide sulfurique étendu : il se précipite du sulfate nilanique.

C'est un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool; on le lave avec de l'esprit-de-vin. Après le lavage, on le dissout dans une solution étendue bouillante d'ammoniaque caus-

(1) Voyez : *Sur l'azobenzide*, par Zinin. (Bulletin de l'Académie de Saint-Pétersbourg; *l'Institut*, n° 665, p. 328.)

(*Note du traducteur.*)

tique : la nilanine se dépose, par le refroidissement, sous forme de paillettes blanches, d'un éclat soyeux.

La nilanine est inodore; en solution concentrée, elle a une saveur brûlante rappelant celle du poivre. Elle ne s'altère pas à l'air, pas même à + 100°, bien qu'à cette température elle perde son éclat. A + 100°, elle fond en un liquide presque incolore qui, à + 100°, se prend en une masse blanche cristalline, d'une teinte brunâtre. A une température plus élevée, elle se décompose partiellement en prenant une couleur plus foncée : il passe, à la distillation, de la nilanine brunie par des produits empyreumatiques, et il reste du charbon dans la cornue. Elle est un peu soluble dans l'eau froide, se dissout beaucoup plus dans l'eau bouillante, et se prend en masse par le refroidissement. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther. Elle forme, avec les acides, des sels cristallisables, d'où elle est précipitée par les alcalis tant caustiques que carbonatés.

D'après une analyse de *Zinin*, la nilanine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	12	78,292		
Hydrogène.	12	6,504	Ammoniaq.	18,456
Nitrogène.	2	15,204	Copule. . . .	81,544

Poids atomique : = 1151. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^{12}H^6 =$ *nil* Ak.

Les *sels nilaniques* sont incolores. Quelques-uns d'entre eux sont presque insolubles.

Le *chlorure nilanique*, *nil* Am $\ddot{C}l$, s'obtient en saturant l'acide chlorhydrique par de la nilanine. Il cristallise en lames minces rhomboïdales, d'un éclat argentin, inaltérables à l'air. Il se dissout dans l'eau, encore plus facilement dans l'alcool, et il est presque insoluble dans l'éther. Il verdit au contact de l'éther, s'il y a de l'acide chlorhydrique libre; il perd sa forme cristalline et se décompose. Il supporte + 100° sans s'altérer.

Le *chlorure platinico-nilanique* s'obtient par le mélange des chlorures platinique et nilanique. C'est une poudre cristalline, jaune, brillante, très-peu soluble dans l'eau, et ayant pour composition : *nil* Am $\ddot{C}l + Pt\,\ddot{C}l^2$. Il se décompose facilement par l'ébullition; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; chauffé dans ce dernier, il se convertit en une poudre violet foncé.

Le *chlorure mercurico-nilanique* est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il cristallise en lamelles brillantes ou aplaties.

Sulfate nilanique, nil $\dot{A}m\ \dddot{S}$. Il est insoluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, ce qui procure le moyen de purifier la nilanine. Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré, et se dépose en une masse cristalline radiée, à mesure que l'acide absorbe l'humidité de l'air. Quand on y ajoute un peu d'eau et qu'on chauffe la masse de manière à la redissoudre, le sel cristallise par le refroidissement.

Nitrate nilanique, nil $\dot{A}m\ \dddot{N}$. Il cristallise en tables rectangulaires. Il ne supporte pas l'action de l'acide nitrique libre.

Phosphate nilanique. Il est aussi peu soluble que le sulfate : il se dépose, suivant le degré de dilution de la liqueur, en écailles fines ou en poudre cristalline.

Oxalate nilanique. C'est un sel peu soluble, qu'on obtient cristallisé en faisceaux de fines aiguilles. Il est très-peu soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool.

Le *tartrate nilanique* est assez soluble dans l'eau, et cristallise en grosses tables blanches.

L'*acétate nilanique* cristallise en faisceaux d'aiguilles, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *benzoate nilanique* cristallise en faisceaux d'aiguilles ; il est beaucoup plus soluble que l'acide et la base séparément.

Les *transformations de la nilanine* ont été peu étudiées. Quand on fait arriver du chlore dans la solution d'un sel nilanique, la liqueur se colore pour un moment, d'abord en bleu foncé, puis en rouge brun, pendant qu'il se dépose abondamment une poudre rouge cinabre, qui est insoluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool. Quand on fait fondre le nitrate nilanique avec de l'acide nitrique en excès, la nilanine se change en un corps rouge brun, qui se sépare. La liqueur surnageante devient rouge sanguin par une addition d'ammoniaque, et elle sépare une plus grande quantité du corps brun quand on la sature par un alcali.

B. Chlornilanine (*chloraniline*) (1).

Cette base fut découverte, en 1845, par *Hofmann*, qui l'appela *chloraniline*. Il l'obtint en traitant la chlorisatine, produit de transformation de l'indigo (dont il sera question plus bas), par une solution saturée d'hydrate potassique, y ajoutant des morceaux d'hydrate potassique solides, et soumettant la masse à la distillation. Les vapeurs d'eau entraînent un corps oléagineux, qui cristallise dans le récipient. Dès que le mélange, dans la cornue, commence à être concentré, on y ajoute environ une fois autant d'eau qu'il en a passé, et on continue la distillation jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus de trace de ce corps oléagineux cristallin. Si l'on pousse la distillation jusqu'à dessiccation de la potasse, il s'y mêlera une huile empyreumatique. Le produit de distillation cristallin, c'est la chlornilanine. On l'obtient facilement pur en le lavant avec de l'eau, dans laquelle il est presque insoluble, et le dissolvant ensuite dans de l'alcool bouillant : il cristallise, par le refroidissement, en octaèdres réguliers. Par l'évaporation spontanée de l'eau mère, on s'en procure une plus grande quantité encore, et quelquefois en cristaux assez gros. Au reste, il cristallise, jusqu'à la dernière goutte, en octaèdres réguliers.

La chlornilanine est une base salifiable, d'une odeur agréable vineuse, et d'une saveur aromatique brûlante. Elle fond à + 64° en une huile pesante, un peu jaunâtre, qui a son point de solidification à + 57°. Si le refroidissement est lent, elle cristallise en gros octaèdres. Elle bout au-dessus de + 200°; mais elle ne se volatilise pas sans subir une décomposition partielle, avec commencement de sublimation d'un corps amorphe bleuâtre. Elle est facilement entraînée par les vapeurs d'alcool et d'eau; on ne peut donc pas évaporer une solution alcoolique à la température de l'ébullition, sans qu'il n'y ait perte; et les cristaux produisent une fumée blanche, quand on en approche une tige de verre trempée dans l'acide chlorhydrique. La vapeur de chlornilanine brûle avec une flamme fuligineuse, éclairante, entourée d'un bord vert.

(1) Voyez : *Recherches sur la chloraniline*, par Hofmann. (Annales de chimie et de physique, 3e série, t. XVI, p. 283.)

(*Note du traducteur.*)

La chlornilanine est plus pesante que l'eau ; elle n'exerce pas de réaction alcaline sur le papier de curcuma et de teinture de tournesol rougi ; mais elle verdit faiblement le papier de dahlia.

Dans l'eau froide, elle est à peu près insoluble. Par l'agitation avec l'eau bouillante, on obtient une solution qui se trouble par le refroidissement, et qui dépose à la fin de petits octaèdres à arêtes aiguës. Elle se dissout plus facilement dans l'alcool, même dans l'esprit de bois, dans l'acétone, le sulfide carbonique, l'éther, les huiles grasses et volatiles.

D'après une analyse de *Hofmann*, la chlornilanine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	12	56,529		
Hydrogène.....	12	4,696		
Nitrogène.....	2	10,978	Ammoniaq.	13,324
Oxygène.....	2	27,797	Copule....	86,676

Poids atomique : 1594,66. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^{12}H^6\ddot{C}l = \ddot{C}l$ *nil* Ak.

Les *sels chlornilaniques* ont, en général, une grande tendance à cristalliser. La plupart se déposent sous forme de bouillie cristalline, quand on ajoute un acide à une solution alcoolique de chlornilanine. On les purifie parfaitement en faisant cristalliser de nouveau dans de l'eau ou de l'alcool bouillants. Ils sont incolores ; les gros cristaux ont quelquefois une teinte jaunâtre. La chlornilanine, étant une base faible, rougit le papier de tournesol, comme le font les sels terreux et métalliques. En traitant ses dissolutions salines par les alcalis caustiques ou carbonatés, on la précipite à l'état d'un coagulum cristallin. En employant les carbonates alcalins, l'acide carbonique se dégage à l'état de gaz, parce qu'il ne se combine pas avec la base. L'ammoniaque précipite aussi la chlornilanine de ses dissolutions ; mais en la chauffant avec le sel ammoniac, on obtient, à l'état de sublimé, le chlorure chlornilanique, tandis que l'ammoniaque est expulsée.

Chlorure chlornilanique, $\ddot{C}l$ *nil* Am $\ddot{C}l$. On l'obtient en dissolvant la base solide jusqu'à saturation dans l'acide chlorhydrique bouillant. Le sel forme, par le refroidissement, de gros cristaux incolores, appartenant au système bi- et uni-axuel. Par l'évaporation sponta-

née, on obtient des cristaux plus gros et plus réguliers. *Hofmann* a dessiné la forme des cristaux et mesuré les angles. Ce sel devient blanc et opaque par la chaleur. On ne sait rien sur la quantité d'eau qu'il renferme. Chauffé avec précaution, on peut le sublimer comme le sel ammoniac. A une chaleur brusque, il se décompose avec dégagement d'une fumée bleu violet.

Chlorure stannoso-chlornilanique. On l'obtient en mêlant ensemble les chlorures stanneux et chlornilanique. Le mélange, d'abord liquide, se prend ensuite en une masse cristalline d'un éclat argentin.

Chlorure mercurico-chlornilanique. Lorsqu'on traite une solution alcoolique de chlornilanique par une solution bouillante de chlorure mercurique, la liqueur se trouble au bout de quelques minutes, et finit par se prendre en une bouillie de cristaux aciculaires.

Chlorure platinico-chlornilanique, Ꞓl *nil* Am Ꞓl + Pt Ꞓl². On l'obtient en mêlant la solution de chlorure chlornilanique avec du chlorure platinique : il se précipite sous forme d'un sel floconneux, jaune orange, susceptible d'être lavé à l'eau froide. Il est soluble dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool et dans un mélange d'éther et d'alcool. Une solution aqueuse, évaporée dans le dessiccateur, dépose le sel en mamelons arrondis, sans facettes. Il renferme 29,46 pour cent de platine : le calcul donne 29,34 pour cent.

Sulfate chlornilanique, Ꞓl *nil* Ȧm S̈. Il se précipite sous forme d'une masse cristalline, lorsqu'on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique faiblement étendu d'eau, dans une solution alcoolique de chlornilanine. Dissous dans de l'eau bouillante, il cristallise, par refroidissement, en lames irrégulières, ayant une teinte violette. Dans l'alcool bouillant, où il est moins soluble, il donne, par l'évaporation dans le dessiccateur, des cristaux non réguliers. Il se décompose par la chaleur, en dégageant de la chlornilanine et de l'acide sulfureux ; il reste un résidu noir.

En faisant bouillir une solution de sulfate cuivrique avec de la chlornilanine, il se produit un précipité cristallin, couleur de bronze, qui est ou du *sulfate cuprico-chlornilanique*, ou du *sulfate cuproso-chlornilanique*.

Le *nitrate chlornilanique* s'obtient, en dissolvant la base dans de l'acide nitrique étendu : il cristallise, par le refroidissement, en

grandes lames, ayant une teinte rougeâtre. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool. Par la chaleur, il fond et devient plus foncé. Le résidu se dissout dans l'alcool ; la solution est d'un bleu violet magnifique, et dépose une partie du sel non altéré.

Le *phosphate chlornilanique* se dépose en cristaux lamellaires, quand on verse goutte à goutte une solution d'acide phosphorique dans une solution alcoolique de la base. Il est assez soluble dans l'alcool aussi bien que dans l'eau.

Bioxalate chlornilanique, $\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}$ *nil* $\dot{\text{A}}\text{m}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{C}} + \dot{\text{H}}\,\overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{C}} + \dot{\text{H}}$. Il se produit, quand on dissout de la chlornilanine dans une solution chaude d'acide oxalique. Il se dépose, par le refroidissement, en un tissu de longues aiguilles striées, semblables aux cristaux de nitre. Il a une saveur légèrement sucrée, quoique brûlante ; il se dissout dans l'eau froide et dans l'alcool. La solution se colore à l'air, et dépose peu à peu une poudre rouge. On n'a pas pu obtenir de sel neutre.

Transformations de la chlornilanine. 1. *Action des corps halogènes.* Le *chlore* la change en acide chlorphanolique (décrit à la fin du tome V) et en trichloraniline ; le *brôme* la convertit en une combinaison de trichloraniline et de tribromaniline. Il en sera question à l'article *Indigo.*

2. *Action des acides. a.* L'*acide nitrique* décompose la chlornilanine de manière à donner finalement naissance à un corps qui ressemble à l'acide picronitrique. Mais il se forme auparavant un produit intermédiaire, semblable à une résine. Il est à remarquer que, dans cette action, le chlore ne se dégage pas à l'état de liberté, ni sous forme d'acide chlorhydrique, mais se conserve à l'état de chlorure d'un radical composé qui sert de copule aux nouveaux produits. Quoi qu'il en soit, il faudrait encore mieux approfondir l'action de l'acide nitrique sur la chlornilanine.

b. Par l'action combinée de l'*acide chlorhydrique* et du *chlorate potassique* sur la chlornilanine, la liqueur devient d'abord violette, puis incolore, pendant qu'il se dépose un corps cristallin qui, dissous dans de l'alcool bouillant, se dépose en paillettes dorées ; c'est l'*oxychlorure oxalique* (chloraniline). En arrêtant l'opération avant que la couleur ait disparu, on obtient la chlornilanine, mêlée d'un corps brun visqueux, soluble dans l'éther. Séparé et

soumis à la distillation sèche, il donne un produit oléagineux, qui est l'acide chlorophanolique de *Laurent*.

3. *Action des sels ferriques.* La chlornilanine réduit les sels ferriques : la liqueur devient verte. En faisant bouillir le mélange, il se sépare un corps violet foncé, soluble dans l'alcool.

4. *Action du potassium.* La chlornilanine en vapeur, mise en contact avec du potassium chauffé, s'enflamme, et se réduit, par la combustion, en chlorure et cyanure potassiques, mêlés d'un excès de charbon.

5. *Action de la chaux à une température élevée.* Quand on fait passer de la chlornilanine en vapeur sur de la chaux caustique chauffée, elle se décompose : une moitié se transforme en aniline $= C^{12} H^{14} N^2$, tandis que le chlorure se porte sur la chaux pour former du chlorure calcique ; l'autre moitié développe de l'eau et de l'ammoniaque : la chaux qui reste est mêlée de charbon. Suivant *Hofmann*, 2 atomes de chlornilanine donnent naissance à 1 atome d'aniline, 2 atomes de chlorure calcique, 2 atomes d'eau, 1 équivalent d'ammoniaque et 12 atomes de charbon, qui, à une température plus élevée, exercent probablement une action décomposante sur l'eau et l'ammoniaque.

C. Bromnilanine.

Cette base fut découverte par *Hofmann*, en même temps que la précédente. Il l'appela *bromaniline*. Elle se produit par la distillation sèche de la bromisatine (voir les produits de transformation de l'indigo) avec l'hydrate potassique. L'opération a lieu comme pour les deux bases précédentes.

La bromnilanine ressemble tellement, par ses propriétés physiques et chimiques, à la chlornilanine, qu'on ne peut distinguer l'une de l'autre que par l'analyse. La seule différence, c'est que la bromnilanine est un peu plus fusible que la chlornilanine. Elle fond à + 50° en un liquide tirant sur le violet, qui devient cristallin à + 46°.

La bromnilanine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	12	41,908		
Hydrogène.....	12	3,481		
Nitrogène.....	2	8,139	Ammoniaque.	9,88
Brôme.....	2	46,472	Copule.....	90,12

Poids atomique : 1938,50. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{12}H^6Br^2 = \dot{B}r\,nil$ Ak. Les sels bromnilaniques sont isamorphes avec les sels chlornilaniques ; ils ont aussi le même degré de solubilité. Cependant une différence à noter, c'est que la bromnilanine forme avec l'acide oxalique un sel neutre, tandis qu'on n'obtient pas ainsi de sursel. Le sel neutre cristallise irrégulièrement ; il est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau ; il est insoluble dans l'éther, et ne renferme pas d'eau de cristallisation.

D. Nitronilanine (1).

Cette base fut découverte, en 1845, par *Hofmann* et *Muspratt*, qui l'appelèrent *nitraniline*. Elle se produit par l'action du sulfhydrate ammonique sur un produit organique $= C^{12}H^8O^2 + 2\dot{N}$, qu'on obtient en traitant la benzine (produit de la distillation sèche de l'acide benzoïque hydraté avec de la chaux caustique, $= C^{12}H^{12}$) avec un mélange de parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré ; on chauffe bien le mélange pendant quelques minutes ; par le refroidissement, il se prend en une bouillie de cristaux. Ces cristaux, insolubles dans l'eau, sont dépouillés, par le lavage, des dernières traces d'eau mère acide ; et c'est dans cet état qu'ils servent à la préparation de la nitronilanine. On voit, d'après la formule qui vient d'être indiquée, que le produit est un nitrite neutre ayant pour base le bioxyde du même carbure hydrique, $C^{12}H^8$, qui forme la copule de l'aniline.

Ces cristaux, après avoir été bien desséchés, sont dissous dans l'alcool anhydre ; la solution est ensuite saturée par du gaz am-

(1) Voyez : *Sur la nitraniline et sur l'azobenzide*, par Muspratt et Hofmann. (Annales de Liebig, t. LIV, p. 27.)

(*Note du traducteur.*)

moniac sec : elle prend une couleur rouge vif, et on y fait arriver du gaz sulfide hydrique sec jusqu'à saturation : il se dépose du soufre en cristaux. On continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus guère de soufre, après la saturation avec le sulfide hydrique. Il ne reste plus alors dans la liqueur qu'une très-petite quantité du corps d'abord dissous.

En traitant cette liqueur par de l'acide chlorhydrique, il se dépose, par le refroidissement, encore un peu plus de soufre, mêlé d'une portion inaltérée du produit cristallin dissous. Dans la liqueur filtrée, la potasse précipite un corps brun, qui, semblable à une résine, s'amasse au fond. En le lavant à l'eau froide, on enlève toute la potasse; puis on le fait bouillir avec de l'eau qui se colore en jaune orange : par le refroidissement, la nitronilanine se dépose en aiguilles jaunes, brillantes, d'un pouce de long, qu'on fait cristalliser de nouveau dans l'eau bouillante. Celle-ci dépose un corps brun, résineux.

La nitronilanine forme, comme nous venons de le voir, des cristaux aciculaires jaunes. Elle est inodore; mais à chaud, elle acquiert une odeur particulière, qui rappelle un peu celle de l'aniline. Sa saveur est brûlante, légèrement sucrée. Elle fond, à + 110°, en un liquide jaune foncé, et répand des vapeurs jaunes, qui se condensent en lamelles irisées magnifiques : on peut le sublimer dans un flacon dont la partie inférieure est plongée dans un bain d'eau chaude. A + 285°, elle entre en ébullition, distille intacte, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristallisée en grosses lamelles. Elle peut s'enflammer, et brûle avec une flamme fuligineuse, éclairante. Elle tombe au fond de l'eau, et n'exerce pas de réaction alcaline sur les couleurs végétales les plus sensibles. Elle est à peu près insoluble dans l'eau froide, et se dissout assez bien dans l'eau bouillante. Elle se dissout aussi dans l'alcool, et s'y dépose en cristaux capillaires. Elle se dissout également dans l'éther, mais elle y forme des cristaux beaucoup moins réguliers.

Elle se dissout dans les acides; les alcalis l'en précipitent sous forme de flocons jaunes, formant des cristaux microscopiques. Elle colore en jaune l'épiderme et le bois de sapin; mais l'hypochlorite calcique ne la bleuit pas, comme l'aniline.

D'après les analyses de *Hofmann* et de *Muspratt*, la nitronilanine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	12	52,214		
Hydrogène.....	12	4,337		
Nitrogène.....	4	20,280	Ammoniaque.....	12,309
Oxygène.....	4	23,169	Nitrite nilanylique.	87,691

Poids atomique: 1726,44. Formule : $\cancel{N}H^3 + C^{12}H^6O\dddot{\cancel{N}} =$ *nini* Ak. La nitronilanine prend naissance de la manière suivante : 1 atome d'acide nitreux décompose 6 atomes de sulfide hydrique, pour former 1 équivalent d'ammoniaque, 3 atomes d'eau et 6 atomes de soufre, tandis que le composé $C^{12}H^8O^2$ cède 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, en produisant de l'eau, qui est éliminée : il reste $C^{12}H^6O$, qui, s'unissant au second atome d'acide nitreux, sert de copule à l'ammoniaque.

Les *sels nitronilaniques* ont été peu étudiés. Ils ont une réaction acide sur la teinture de tournesol, et une grande tendance à cristalliser.

Le *chlorure nitronilanique*, *nini* Am $\cancel{Cl}$, s'obtient en dissolvant la base dans l'acide, ce qui fait disparaître la couleur. Par l'évaporation de la liqueur, le sel cristallise en écailles nacrées. Il est très-soluble dans l'eau aussi bien que dans l'alcool.

Chlorure platinico-nitronilanique, *nini* Am $\cancel{Cl} + \cancel{Pl}\,\cancel{Cl}^2$. Il est très-soluble dans l'eau; il forme un précipité cristallin, jaune, quand on mêle ensemble les solutions alcooliques des chlorures platinique et nitronilanique. Il est cependant assez soluble dans l'alcool, pour qu'on soit obligé de le laver avec un mélange d'alcool et d'éther. D'après l'expérience, il renferme 28,62 pour cent de platine; et d'après le calcul, 28,66 pour cent.

Bioxalate nitronilanique, *nini* $\dot{A}m\,\dddot{\cancel{C}} + \dot{\cancel{H}}\,\dddot{\cancel{C}} + \dot{\cancel{H}}$. Il se précipite en cristaux jaunâtres, quand on mêle une solution alcoolique de nitronilanine avec une solution alcoolique d'acide oxalique. Il faut le laver à l'éther. — On n'en a pas examiné d'autres sels.

Les *transformations de la nitronilanine* ont été encore peu étudiées. On sait seulement que la nitronilanine, étant traitée par du brôme, développe de l'acide bromhydrique, et se change en une masse résiniforme qui, dissoute dans l'alcool bouillant, se

fait, on réduit la liqueur alcoolique, par la distillation, jusqu'à un tiers du volume employé. On mêle le résidu avec un peu plus de potasse qu'il ne faut pour saturer l'acide chlorhydrique, et on distille le mélange : il passe, avec l'eau, de l'ammoniaque et une huile incolore ou légèrement jaunâtre, qui tombe au fond, et prend peu à peu un aspect cristallin. Cette huile, c'est la toluidine.

Le liquide distillé contient encore une quantité assez considérable de toluidine en dissolution. On le sature par de l'acide oxalique, on l'évapore au bain d'eau jusqu'à siccité, et on fait bouillir la masse sèche avec de l'alcool anhydre, qui dissout l'oxalate toluidique en laissant de l'oxalate ammonique. Par le refroidissement, l'oxalate toluidique se dépose presque complétement dans l'alcool.

On dissout cet oxalate dans de l'eau bouillante, et on traite la solution par de la potasse caustique en faible excès : la toluidine se sépare sous forme d'une huile à la surface du liquide, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline rayonnée. On la dépouille de l'eau mère par le lavage à l'eau, on la laisse égoutter sur du papier brouillard, on la dessèche, et on la rectifie dans une cornue : elle cristallise dans le récipient.

La toluidine a une odeur vineuse, aromatique, et une saveur brûlante, toute semblable à celle de l'aniline. Elle est plus pesante que l'eau; elle fond à + 40°, bout à + 198°, et peut être distillée sans altération : le liquide qui passe est limpide, et réfracte fortement la lumière avant de se solidifier. Elle se volatilise peu à peu à l'air; à l'approche d'une tige de verre trempée dans de l'acide chlorhydrique, elle répand des vapeurs blanches. On peut la distiller très-facilement avec la vapeur d'eau et d'alcool. Elle bleuit faiblement le papier de tournesol rougi, colore en vert le papier de dahlia, et est sans action sur le curcuma. Elle se dissout peu dans l'eau froide; elle est un peu plus soluble dans l'eau bouillante, où elle se dépose, par le refroidissement, en lamelles minces. Elle se dissout dans l'alcool, et, dans une solution saturée à chaud, se dépose sous forme de larges lames qui remplissent toute la liqueur. Elle se dissout assez bien dans l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfide carbonique, les huiles grasses et volatiles. L'éther l'extrait de la solution aqueuse.

D'après les analyses de *Hofmann* et de *Muspratt*, la toluidine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	14	78,539		
Hydrogène.....	18	8,388	Ammoniaque.	15,869
Nitrogène.....	2	13,073	Copule.....	84,131

Poids atomique : 1339,06. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^{14}H^{12} = tol\,Ak$.

La copule $C^{14}H^{12}$ a la même composition que le radical de l'huile d'amandes amères; mais il est impossible de dire si elle est isomère ou identique avec ce radical.

Voici comment s'explique la formation de la toluidine aux dépens du nitrite toluidique : L'acide nitreux échange ses 3 atomes d'oxygène contre 3 équivalents d'hydrogène du sulfide hydrique, pour former de l'ammoniaque, en même temps que l'oxygène de l'oxyde toluidique s'unit à deux atomes d'hydrogène de l'oxyde pour former de l'eau, en laissant $C^{14}H^{12}$, servant de copule à l'ammoniaque. Dans cet échange des éléments de l'acide nitreux et du sulfide hydrique, 6 atomes de sulfide hydrique ont été décomposés de telle façon que 3 atomes ont cédé leur hydrogène pour former de l'eau, tandis que les 3 autres atomes ont porté leur hydrogène sur le nitrogène; et pour chaque atome de toluidine de produit il y a eu 6 atomes de soufre d'éliminés.

Sels toluidiques. Ces sels ont, comme les sels aniliques, une grande tendance à cristalliser. Ils sont incolores, et rougissent le papier de tournesol. A l'état humide, ils deviennent promptement d'un rouge rose. Une solution alcoolique de toluidine, dans laquelle on verse quelques gouttes d'un acide, se prend d'ordinaire en une masse cristalline. En traitant la solution aqueuse de ces sels par un alcali, on précipite la toluidine sous forme d'un coagulum cristallin.

Chlorure toluidique, *tol* Am $\ddot{C}l$. Dans une solution concentrée, il se dépose en écailles incolores, qui jaunissent promptement à l'air. Le sel est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther. Il est sublimable et anhydre.

Chlorure platinico-toluidique, *tol* Am $\ddot{C}l + Pt\,\ddot{C}l^2$. Il se précipite, par le mélange des chlorures platinique et toluidique, sous forme d'une bouillie de paillettes cristallines jaune orange. Il est assez soluble dans l'eau et dans l'alcool; il faut le laver dans un mélange d'alcool et d'éther.

Chlorure platinico-toluidique. Il se précipite quand on mêle une solution alcoolique complétement neutre de chlorure platinique avec une solution alcoolique de toluidine. C'est une poudre cristalline jaune orange.

Chlorure palladoso-toluidique. On l'obtient comme le précédent. C'est un précipité cristallin jaune orange.

Sulfate toluidique, *tol* $\dot{\text{A}}\text{m}\,\dddot{\text{S}}$. Une solution éthérée de toluidine donne avec l'acide sulfurique un sel cristallin, d'un blanc éclatant, très-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool.

Bioxalate toluidique, *tol* $\dot{\text{A}}\text{m}\,\dddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}\,\dddot{\text{C}} + \dot{\text{H}}$. Il se précipite quand on mêle une solution alcoolique de toluidine avec de l'acide oxalique en excès; il forme des aiguilles fines, beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid dans l'eau et dans l'alcool. Il est presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est acide, saline, brûlante.

L'*acide chromique* donne, dans une solution de toluidine, un précipité rouge brun, qui paraît être un chromate toluidique.

Avec les *sels cuivriques*, on obtient des précipités verts cristallins, qui sont des combinaisons des sels cuivriques avec la toluidine.

Le *nitrate argentique* donne, de la même manière, un précipité blanc, cristallin.

Transformations de la toluidine. 1. *Action du brôme.* La toluidine s'échauffe au contact du brôme, et développe de l'acide bromhydrique; le résidu donne, par la chaleur, un sublimé d'aiguilles blanches, qui renferment du brôme. Ce produit n'a pas les propriétés d'une base; il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther.

2. *Action de l'acide nitrique.* La toluidine est décomposée par l'acide nitrique, avec un violent dégagement de gaz oxyde nitrique. La liqueur, traitée par l'eau, donne des flocons jaunes, qui paraissent être de l'acide picronitrique, mais qu'on n'a pas examinés.

3. *Action du potassium.* Les vapeurs de toluidine, qu'on fait passer sur du potassium fondu, donnent naissance à un phénomène d'ignition, accompagné de la formation de cyanure potassique.

Naphthalidine (1).

Cette base fut découverte, en 1842, par *Zinin*. C'est le premier de ces corps qui se produisent pendant la transformation de l'acide nitreux en ammoniaque. On l'obtient en traitant un produit de transformation de la naphthaline par du sulfide hydrique; de là son nom de *naphthalidine*. *Zinin* l'appela *naphthalidam*, par l'addition de la première syllabe d'*ammoniaque*.

La matière qui sert à la préparation de la naphthalidine est un corps cristallin qui se forme, quand on fait bouillir la naphthaline quelques minutes avec de l'acide nitrique : il fut découvert par *Laurent*, qui l'appela *nitronaphtalase*. C'est un composé neutre d'acide nitreux avec un oxyde organique $= C^{12} H^{14} O + \dddot{N}$, que nous décrirons parmi les produits de transformation de la naphthaline.

On dissout ce composé dans l'alcool chaud, et on maintient la solution chaude, pendant qu'on y fait arriver du sulfide hydrique : il se manifeste les mêmes phénomènes de décomposition que pour la préparation des bases précédentes. On filtre ensuite la liqueur, pour séparer le dépôt de soufre, et on chasse la plus grande partie de l'alcool par la distillation : il se dépose un corps liquide, d'un vert sale, qui cristallise par le refroidissement; il est principalement formé de naphthalidine. On l'obtient aussi en ajoutant de l'ammoniaque à la solution alcoolique, pour dissoudre une plus grande quantité de nitrite; on traite ensuite la liqueur par du sulfide hydrique, jusqu'à ce qu'il se produise une couleur vert sale. Par la distillation, il se dépose beaucoup de soufre, ce qui fait que la liqueur bout avec soubresaut; il faut alors de temps à autre séparer le dépôt par le filtre, et reprendre l'opération. Il vaut donc mieux ajouter à la liqueur (contenant du sulfhydrate ammonique et du sulfure naphthalidique) de l'acide sulfurique : il se dégage du gaz sulfide hydrique, en même temps qu'il se pré-

(1) Voyez : *Description de quelques nouvelles bases organiques, obtenues par l'action du sulfide hydrique sur les combinaisons des carbures hydriques avec l'acide hyponitrique*, par N. Zinin. (Bulletin scientifique de l'Académie de Saint-Pétersbourg, t. X, n° 18.)

(*Note du traducteur.*)

cipite du soufre et du sulfate ammonique; par l'addition d'une plus grande quantité d'acide sulfurique, le tout se prend en une masse cristalline de sulfate naphthalidique, très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

On purifie le sulfate naphthalidique en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans de l'alcool bouillant. On le dissout ensuite dans l'eau, et on traite la solution par l'ammoniaque : il se forme aussitôt un léger précipité, qui disparaît; puis il se dépose des aiguilles blanches, aplaties, qui sont la naphthalidine pure. On les met sur un filtre, et on les lave à l'eau froide.

La naphthalidine a une odeur particulière, forte, désagréable, et une saveur âcre et amère. Elle fond à + 50°, bout au-dessus de + 300°, et distille sans altération sous forme d'un liquide oléagineux, jaunâtre, qui se maintient longtemps fluide. Elle peut être enflammée à l'air libre, et brûle avec une flamme jaune, fuligineuse, en laissant beaucoup de charbon. Une goutte sur un verre de montre reste toujours liquide; mais, par le contact, elle se prend en une masse cristalline jaunâtre. Cette coloration lui est étrangère : elle est due à l'action de l'air, qui la fait passer à la fin au violet. Cette action est surtout marquée tant que le produit est liquide : il faut donc le conserver dans un vase hermétiquement fermé, où l'air ne puisse se renouveler.

Dans un vase de verre, la naphthalidine se sublime quelquefois partiellement en longues lamelles. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther. L'eau la précipite de sa solution alcoolique. C'est une base faible, qui ne réagit pas sur le papier de tournesol; elle est précipitée de ses sels par l'ammoniaque.

D'après l'analyse de *Zinin*, la naphthalidine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	20	83,943		
Hydrogène.....	18	6,276	Ammoniaq.	11,783
Nitrogène.....	2	9,781	Copule....	88,217

Poids atomique : 1789,78. Formule : $NH^3 + C^{20} H^{18} = nal$ Ak. Sa formation s'explique comme celle de la base précédente; l'acide nitreux se change, par le sulfide hydrique, en ammoniaque; 1 équivalent d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de l'oxyde s'unis-

sent pour former de l'eau, et le radical $C^{20}H^{12}$, qui reste, sert de copule à l'ammoniaque.

Sels naphthalidiques. Ces sels ont une grande tendance à cristalliser. Leur odeur et leur saveur rappellent celles de la base libre; ils sont très-sensibles à l'action de l'air, en se colorant en rouge.

Chlorure naphthalidique, *nal* Am Cl. Cristallisant dans l'eau, il forme des aiguilles fines, semblables à de l'asbeste; dans l'alcool, il cristallise en écailles brillantes, qui se subliment, à + 200°, sous forme d'une matière blanche, lanugineuse. Il est anhydre.

Chlorure mercurico-naphthalidique. C'est un précipité caséeux, qui se dissout dans l'alcool bouillant, et qui se dépose, à l'état cristallin, par le refroidissement.

Chlorure platinico-naphthalidique, *nal* Am Cl + Pt Cl^2. Par le mélange des chlorures platinique et naphthalidique, il se précipite sous forme d'une poudre cristalline jaune verdâtre; dissous dans l'eau bouillante, il cristallise par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Sulfate naphthalidique, *nal* $\dot{A}m\,\dddot{S}$. La naphthalidine se dissout dans l'acide sulfurique concentré; la liqueur, paraissant liquide, ne dépose pas même de cristaux à 0°; c'est, selon toute probabilité, la combinaison de l'acide sulfurique avec la base. Par une addition d'eau, on sépare le sulfate, dont les paillettes blanches remplissent la liqueur. On obtient le même sel en dissolvant la base dans de l'acide sulfurique étendu bouillant; par le refroidissement, il cristallise en paillettes. Il a, au plus haut degré, l'odeur et la saveur de la base; il rougit la teinture de tournesol, et se dissout difficilement à froid, tant dans l'eau que dans l'alcool. Il se dissout lentement dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, la liqueur se prend en masse. A + 100°, le sel tombe en poudre. Chauffé dans une cornue, il se décompose avec dégagement d'acide sulfureux, pendant que l'eau passe à la distillation avec un peu de base; il reste du charbon. A l'état sec, on peut le conserver intact; mais sa solution rougit à l'air. Il colore la peau d'abord en rouge, puis en brun.

Pyrophosphate naphthalidique. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, et, par le mélange des solutions alcooliques, il se précipite à l'état de poudre blanche.

Phosphate naphthalidique. Il est peu soluble dans l'alcool froid; dissous dans l'alcool chaud, il cristallise en aiguilles. Dans une solution aqueuse saturée bouillante, il cristallise en écailles brillantes. Il rougit plus facilement à l'air que le sel précédent.

En saturant la base par de l'*acide nitrique* très-étendu, on obtient un sel en petites paillettes brillantes.

Oxalate naphthalidique. Il cristallise avec deux quantités d'eau différentes. Lorsqu'il renferme 3 atomes d'eau, il cristallise en masses mamelonnées; quand il ne contient que 1 atome d'eau, il cristallise en lamelles minces, d'un éclat argentin. Il se dissout dans l'alcool et dans l'eau. Par la distillation sèche, le sel à 3 atomes d'eau donne une poudre brun jaunâtre, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, où il se dépose sans altération.

Transformations de la naphthalidine. 1. *Action du chlore.* Le chlore change une partie de la naphthalidine en chlorure naphthalidique, et l'autre partie en un corps résineux.

2. *Action de l'acide nitrique.* Les sels naphthalidiques, traités par l'acide nitrique, deviennent rouges. La naphthalidine, traitée par de l'acide nitrique concentré, se transforme en poudre brune, dont une partie se dissout dans l'acide. Par l'évaporation, la liqueur dépose la même poudre, mêlée d'écailles d'un éclat verdâtre.

Naphthidine (1).

Cette base fut découverte, en 1844, par *Zinin*, qui lui donna le nom impropre de *seminaphthalidam.* On l'obtient, comme la base précédente, par l'action du sulfide hydrique sur le nitrite naphthalique (nitronaphtalèse de *Laurent*), $= C^{10} H^{6} O + \dddot{N}$, produit de transformation, qu'on se procure en faisant bouillir la naphthaline avec l'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien : le produit de transformation se dépose par refroidissement. On le mêle avec de l'alcool anhydre saturé de gaz ammoniac sec; une partie se dissout en rouge rose, mais la plus grande partie reste insoluble. On fait ensuite arriver du sulfide hydrique

(1) Voyez : *Des produits de réaction du sulfure d'ammonium sur quelques corps organiques*, par Zinin. (Journal für prakt. Chemie, t. XXXIII, p. 29.)

(*Note du traducteur.*)

sec dans la liqueur : tout se dissout alors, et la solution prend une couleur rouge brunâtre qui, par la saturation complète, passe au brun verdâtre. On la chauffe jusqu'à l'ébullition ; il se dépose beaucoup de soufre, ce qui occasionne des soubresauts, qu'on prévient comme pour la préparation de la naphthalidine. Dès qu'il ne se dépose plus de soufre par une ébullition prolongée, on mêle la liqueur limpide avec de l'eau, et on la soumet encore pendant quelques instants à une ébullition rapide; puis on la filtre bouillante, et on l'abandonne au refroidissement; il se dépose une quantité considérable de longues aiguilles minces, d'un rouge de cuivre.

Pendant l'ébullition avec l'eau, il se dépose une matière noire, semblable à de la poix; elle est molle et visqueuse tant qu'elle reste chaude. Elle contient encore de la naphthidine : il faut la faire bouillir avec une nouvelle quantité d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se décompose plus rien par le refroidissement.

On recueille les cristaux ainsi obtenus, on les redissout dans l'eau bouillante, et on filtre la solution dans un flacon qu'on remplit complétement et qu'on bouche bien; la naphthidine se dépose à l'état de pureté.

La naphthidine forme des cristaux aciculaires d'un jaune nuancé de rouge de cuivre, et d'un éclat presque métallique. A l'état sec, elle ne s'altère pas à l'air, pas même à + 100°. A + 160°, elle fond en un liquide jaune brun, dont une faible partie se sublime au-dessus de la partie fondue. A + 200°, elle entre en ébullition : une partie distille et une autre se décompose, en laissant beaucoup de charbon. Ce qui est passé à la distillation, de même que ce qui s'est déposé en sublimé au col de la cornue, est brun, et souillé de produits empyreumatiques. Elle peut être enflammée à l'air libre, et brûle avec une flamme très-fuligineuse, répandant une odeur de naphthaline, pas trop désagréable. Elle est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout beaucoup plus dans l'eau bouillante. La solution est rouge brunâtre. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ces solutions ont une couleur beaucoup plus foncée; il faut les conserver soigneusement à l'abri du contact de l'air.

D'après l'analyse de *Zinin*, la naphthidine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	10	75,981		
Hydrogène.....	10	6,312	Ammoniaque.	21,494
Nitrogène.....	2	17,707	Copule.....	78,506

Poids atomique : 988,66. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^{10}H^4 = nd$ Ak. La formation s'explique de la manière suivante : L'acide nitreux du $C^{10}H^6O + \dddot{N}$ se change en ammoniaque, et l'oxyde cède 1 équivalent d'hydrogène et 1 atome d'oxygène pour former de l'eau ; il ne reste que $C^{10}H^4$, servant de copule à l'ammoniaque.

Sels naphthidiques. La naphthidine est une base faible. Elle forme, avec les acides, des sels faciles à préparer, à cause de leur peu de solubilité dans l'alcool ; il suffit de dissoudre la base dans l'alcool, et d'y verser goutte à goutte l'acide, qui n'a pas besoin d'être concentré : le sel se précipite en cristaux déliés. Si l'on ajoute l'acide en une seule fois, la liqueur se prend en masse. Le mieux est de laisser une partie de la base non précipitée, qu'on extrait ensuite facilement par l'alcool. On dessèche le sel dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, afin de prévenir l'influence de l'air pendant l'état encore humide. Après quoi on peut le dessécher sans inconvénient à l'air, à + 100°. En traitant les solutions aqueuses par les alcalis, on précipite la naphthidine sous forme d'une poudre cristalline, rougeâtre, composée d'aiguilles fines.

Chlorure naphthidique, *nd* Am Cl. Il cristallise en écailles brillantes, incolores, qui convertissent la liqueur en une bouillie. Il est anhydre, et se dissout difficilement dans l'eau et dans l'alcool ; il est un peu soluble dans l'éther. Ses solutions brunissent rapidement à l'air. A l'état sec, on peut le conserver sans altération. Il se décompose par la sublimation.

Chlorure mercurico-naphthidique. On l'obtient en mêlant ensemble les chlorures mercurique et naphthidique. Il est très-soluble, et se dépose, par l'évaporation, en lamelles assez grandes, d'un éclat argentin.

Chlorure platinico-naphthidique, *nd* Am Cl + Pt Cl^2. Il se précipite, par le mélange des deux sels, sous forme d'une poudre jaune brunâtre, peu soluble dans l'eau, et contenant 34,579 pour cent de platine.

La naphthidine ne se combine pas avec l'*acide cyanhydrique :* celui-ci ne prend que l'eau, et dans une solution chaude il ne se dépose que de la naphthidine libre.

Rhodanure naphthidique. On l'obtient en dissolvant la naphthidine à une douce chaleur dans l'acide rhodanhydrique; il cristallise, par le refroidissement, en lamelles brillantes.

Sulfate naphthidique, nd $\dot{A}m\dddot{S}$. A l'état sec, c'est une poudre blanche cristalline, qui se dissout difficilement, tant dans l'eau que dans l'alcool : une partie de la base se sépare, et la liqueur renferme un excès d'acide.

L'*acide nitrique* n'a pu être combiné avec la naphthidine sans altération.

Le *phosphate naphthidique* se précipite en écailles blanches, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool ; on le retire intact de ces solutions.

L'*oxalate naphthidique* est une poudre blanche cristalline. Préparé dans une solution alcoolique chaude, il se dépose, par le refroidissement, en écailles blanches, brillantes.

Le *tartrate naphthidique* cristallise en fines aiguilles, groupées en étoiles. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau, mais peu soluble dans l'éther.

Transformations de la naphthidine. 1. *Action de l'air.* Par l'action de l'air sur la naphthidine ou un sel naphthidique humides, on obtient un corps brun, qui n'a pas été examiné. Peut-être est-ce une base.

2. Par l'action du *chlore*, on obtient, en apparence, le même corps brun. Il est pulvérulent, et se dissout dans l'alcool en rouge carmin ; il se dépose intact par le refroidissement.

3. L'*acide nitrique* et le *chlorate potassique* déterminent la formation d'un composé brun, pulvérulent.

Furfurine (1).

Cette base fut découverte, en 1845, par *Fownes ;* son nom dérive de *furfur*, son, parce qu'on la prépare par la combinaison

(1) Voyez : *Production artificielle d'une base organique*, par Fownes. (Annales de Liebig, t. LIV, p. 52.)

(*Note du traducteur.*)

de l'ammoniaque avec l'huile volatile de son, qu'on obtient en distillant de la farine ou du son avec de l'acide sulfurique, étendu de son double de poids d'eau. Pour se procurer cette huile, *Fownes* mêla ensemble 2 livres de farine d'avoine, 2 livres d'eau et 1 livre d'acide sulfurique, et chauffa le mélange dans une cucurbite, en l'agitant jusqu'à ce que la masse fût devenue liquide ; après quoi il mit le chapiteau sur la cucurbite, et distilla jusqu'à développement d'acide sulfureux. Il ajouta ensuite 1 livre d'eau, et continua la distillation jusqu'à un nouveau développement d'acide sulfureux. Le produit de la distillation fut neutralisé par de l'hydrate calcique, afin de saturer l'acide sulfureux et l'acide formique, et soumis à une nouvelle distillation : il passa avec l'eau une faible partie d'une huile jaune pesante. Nous donnerons plus de détails à l'article *Avoine* (*avena sativa* L.).

Cette huile de son est assez soluble dans l'eau, et se compose de $C^{15} H^{12} O^{6}$. Traitée par 5 à 6 fois son poids d'ammoniaque concentrée, elle forme une matière blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, et composée de $C^{15} H^{12} N^{2} O^{3} = \dot{N}H^{4} + C^{15} H^{4} O^{2}$ ou $\dot{N}H^{2} + C^{15} H^{8} O^{2}$, dont 3 atomes d'eau ont été éliminés. Ce composé se dissout dans l'alcool et dans l'éther, où il cristallise en faisceaux de courtes aiguilles. Quand on dissout l'huile libre dans l'eau jusqu'à saturation, qu'on y ajoute de l'ammoniaque caustique, et qu'on ferme le flacon, le composé cristallise à mesure qu'il se forme, et donne ensuite des cristaux plus gros et incolores. Cependant ce produit n'est pas encore une base : en le faisant bouillir avec de l'eau ou de l'alcool, l'ammoniaque s'en va, et l'huile de son recouvre ses propriétés et sa composition primitives, en absorbant 3 atomes d'eau. Par les acides, cette décomposition s'effectue instantanément. Toutes ces circonstances indiquent que la nouvelle base n'a pas encore pris naissance.

Mais, par l'action de l'hydrate potassique, le produit cesse d'être un composé ammonique ou un amide ; les éléments se groupent dans un autre ordre, et il passe, sans addition ni soustraction, à l'état d'ammoniaque copulée. Cette circonstance mérite une grande attention. En dissolvant le composé précédent, décomposable, dans une lessive très-étendue de potasse hydrique, et faisant bouillir la solution pendant 10 à 15 minutes, il ne se développe pas d'ammoniaque, et par le refroidissement de la liqueur il se dépose de la furfurine. On peut ajouter beaucoup plus de composé ammo-

niacal, que la lessive alcaline ne peut dissoudre : ce qui ne se dissout pas fond et se solidifie, par le refroidissement, en un gâteau de furfurine. Il n'est donc pas nécessaire que tout se dissolve; le simple contact suffit pour la production de la furfurine. Après le refroidissement, on lave le dépôt de furfurine pour le débarrasser d'un mélange de potasse, et on le dissout dans une liqueur aqueuse bouillante, contenant de l'acide oxalique en grand excès. Filtrée bouillante, la liqueur dépose, par le refroidissement, du bioxalate furfurique en cristaux colorés. On dissout ces derniers dans de l'eau bouillante, on mêle la solution avec du charbon d'os, purifié et décoloré par de l'acide chlorhydrique, et on la filtre bouillante : le suroxalate furfurique se dépose en cristaux incolores. On le dissout de nouveau dans 90 à 100 fois son poids d'eau bouillante, on traite la solution par de l'ammoniaque en excès, et on la filtre bouillante : par le refroidissement, la furfurine se dépose en cristaux incolores; on la recueille et on la lave à l'eau froide, jusqu'à ce qu'un échantillon, brûlé sur une lame de platine, brûle sans résidu; c'est une preuve qu'il n'y a plus de potasse.

La furfurine est inodore; sa saveur est presque nulle. A + 100°, elle fond en un liquide incolore, oléagineux, qui, aussitôt après le refroidissement, est encore comme de la cire, mais se durcit plus tard en devenant cristallin. Fortement chauffée à l'air, elle s'enflamme et brûle avec une flamme rougeâtre, fuligineuse, en laissant un peu de charbon. Elle est inaltérable à l'air. Elle réagit, comme un alcali, sur les couleurs végétales. Elle se dissout dans 135 parties d'eau bouillante, et se dépose complétement, par le refroidissement, en longues aiguilles, tout à fait semblables aux cristaux de théine. L'eau mère n'en renferme presque pas de traces. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se dépose, par l'évaporation spontanée, en beaux cristaux d'un éclat soyeux. Elle se combine avec les acides pour former des sels neutres. Elle en est précipitée par les alcalis et même par l'ammoniaque. En faisant bouillir ces sels avec une solution de sel ammoniac, on expulse l'ammoniaque avec les vapeurs d'eau, tandis que la furfurine prend sa place. La furfurine ne précipite pas les sels ferreux, cuivriques et argentiques. Une solution de furfurine n'est pas précipitée par l'infusion de noix de galle.

D'après l'analyse de *Fownes*, la furfurine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	30	67,202		
Hydrogène.....	24	4,466		
Nitrogène.....	4	10,441	Ammoniaque.	5,96
Oxygène.....	6	17,891	Copule.....	94,04

Poids atomique : 3353,48. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{30} H^{16} N^2 O^6 =$ *fur* Ak.

Par un examen comparatif, on trouve que la composition de la furfurine représente exactement le double, en atomes élémentaires, de celle du produit ammoniacal précédemment indiqué, c'est-à-dire que 2 atomes de $C^{15} H^{12} N^2 O^3$ ont formé 1 atome de furfurine; et en admettant que ces deux atomes renferment 2 atomes d'oxyde ammonique ou 2 atomes d'amide, on voit que l'un de ces atomes s'est changé en ammoniaque, tandis que l'autre sert de copule.

Les *sels furfuriques* ont une saveur très-amère, mais moins amère que celle des sels quiniques. Ils ne sont pas décomposés au contact de l'air.

Chlorure furfurique, *fur* Am $\dot{C}l$. On l'obtient en saturant la base par de l'acide chlorhydrique étendu, et évaporant la solution jusqu'à cristallisation. Il cristallise en faisceaux d'aiguilles d'un éclat soyeux, contenant 2 atomes d'eau de cristallisation. Il est très-soluble dans l'eau; il se dissout beaucoup moins, si l'eau contient de l'acide chlorhydrique libre.

Chlorure platinico-furfurique, *fur* Am $\dot{C}l + Pt\,\dot{C}l^2$. On l'obtient en mêlant le sel précédent avec du chlorure platinique : c'est un précipité jaune clair, cristallin, presque insoluble dans l'eau froide. Il fond par la chaleur, et se boursoufle énormément pendant la décomposition, en exhalant de l'ammoniaque.

Le *chlorure mercurico-furfurique* se précipite en blanc par le mélange des deux sels.

Nitrate furfurique, *fur* $\dot{A}m\,\dddot{N}$. Il forme des cristaux durs, incolores, transparents, très-brillants, contenant de l'eau de cristallisation, qui s'en va par l'efflorescence à l'air : ce qui reste est anhydre. Il est très-soluble dans l'eau pure, et se dissout beaucoup moins dans de l'eau contenant de l'acide nitrique.

Oxalates furfuriques. Le *sel neutre* est assez soluble, et cristallise

en faisceaux d'aiguilles. Le *bioxalate* est peu soluble dans l'eau froide; mais il se dissout facilement dans l'eau bouillante, et se dépose en tables minces, transparentes, inaltérables à l'air. Il a une forte réaction acide, et se compose de 1 atome de sel neutre et de 1 atome de $\dot{H}\,\dddot{C}$, sans eau de cristallisation.

Acétate furfurique. Il est si soluble, qu'on ne l'obtient que difficilement cristallisé.

Les *transformations de la furfurine* n'ont pas encore été étudiées.

Picramine (1).

Cette base fut découverte, en 1844, par *Laurent*, et, en 1845, par *Fownes*, qui l'obtinrent par des voies différentes en traitant l'huile d'amandes amères par l'ammoniaque. *Laurent* l'appela *amarine*, de *amarus*, amer, pour rappeler l'origine du produit, extrait des amandes amères. Mais ce nom, pouvant s'appliquer à tous les alcaloïdes de saveur amère, doit être rejeté. *Fownes* l'appela *benzoline;* mais ce nom ne peut pas non plus être adopté, parce que son origine n'a rien de commun avec le benjoin ou l'acide benzoïque. Le nom de *picramine* est composé des initiales de πικρός, amer, et d'ἀμύγδαλος, amande, pour indiquer la préparation du corps au moyen de l'huile d'amandes amères.

L'huile d'amandes amères se comporte avec l'ammoniaque à peu près comme l'huile de son. On verse de l'ammoniaque caustique sur l'huile d'amandes amères, et on abandonne le mélange dans un flacon fermé. La réaction est assez lente : l'huile se change en un corps cristallin, que *Laurent* a nommé *hydrobenzamide*. L'huile d'amandes amères a pour composition : $C^{14}H^{12}O^{2}$; 3 atomes de ce composé s'unissent à 2 équivalents d'ammoniaque, tandis que tout l'oxygène de ces 3 atomes d'huile (c'est-à-dire 6 atomes) se portent sur 12 atomes d'hydrogène pour former de l'eau, de manière que la combinaison est $= C^{42}H^{36}N^{4}$. Cette combinaison n'est pas aussi facilement décomposée que celle provenant de l'huile

(1) Voyez : *Sur un nouvel alcali organique, l'amarine*, par A. Laurent. (Comptes rendus de l'Académie des sciences, t. XIX, p. 353.)

Sur une nouvelle base organique, par Fownes. (Annales de Liebig, t. LIV, p. 363.)

(*Note du traducteur.*)

de son; en la faisant bouillir avec un acide étendu, il se produit un sel ammonique, l'huile d'amandes amères se rétablit, et passe à la distillation. Quand on fait bouillir l'hydrobenzamide avec une lessive de potasse étendue, il se produit la même réaction que pour la furfurine. Mais il faut une ébullition prolongée, de plusieurs heures, pour que l'hydrobenzamide se change en picramine. L'hydrobenzamide ne se dissout pas dans la lessive potassique, et quelques flocons bruns qui se forment pendant l'ébullition dans la liqueur paraissent être des produits de décomposition provenant de l'action de l'air sur une petite quantité d'hydrobenzamide dont s'était chargée la lessive alcaline. La masse fondue, restant au fond du vase, se prend, par le refroidissement, en un gâteau très-compacte. C'est la picramine. On la purifie en la dissolvant dans un acide, décolorant la liqueur par le charbon animal, faisant cristalliser le sel dans une solution aqueuse bouillante, et précipitant la picramine par un alcali.

La picramine, dissoute dans de l'alcool bouillant, cristallise en prismes incolores, brillants, transparents. Frottée à l'état sec, elle devient fortement électrique. Quand on met avec une spatule un peu de picramine en poudre sur du papier, la tache s'étend sur tout le papier. Elle fond à + 100°, et se solidifie en une masse vitreuse, translucide, non cristalline. Elle peut être distillée sans résidu; mais le résidu n'est plus de picramine. Elle est peu ou point soluble dans l'eau; mais elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise par évaporation. La solution a une réaction alcaline. En la traitant par l'ammoniaque, on précipite la picramine sous forme d'un coagulum blanc.

D'après les analyses concordantes de *Laurent* et de *Fownes*, la picramine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	42	84,590		
Hydrogène.	36	6,023	Ammoniaque.	5,694
Nitrogène..	4	9,387	Copule.	94,306

Poids atomique : 3729,8. Formule : $\cancel{N}H^3 + C^{42} H^{30} N^2 = pkr$ Ak. Il a parfaitement la même composition que le corps préparé par l'ébullition avec la potasse; mais il possède des propriétés différentes.

Sels picramiques. Ces sels sont en général peu solubles. L'acétate est le seul qui se dissolve facilement.

Chlorure picramique, *pkr* Am Cl. Il se dissout très-difficilement dans l'eau bouillante ; mais par l'évaporation dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, il cristallise en aiguilles incolores, brillantes, qui s'effleurissent en perdant 1 atome d'eau. Il contient 1 atome d'eau de cristallisation, qui s'en va à + 100°. En saturant la picramine par du gaz acide chlorhydrique, on obtient, selon *Laurent*, un corps oléagineux, qui devient si visqueux par le refroidissement, qu'on peut l'étirer en fils ; mais il durcit à la longue. On peut le sublimer. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chlorure platinico-picramique, *pkr* Am Cl + Pt Cl^2. En mélangeant les chlorures platinique et picramique dans l'eau, il se précipite sous forme d'une poudre jaune. Par le mélange des deux sels en solutions alcooliques, il se dépose, par le refroidissement, à l'état d'une masse grenue, composée de petits octaèdres. Il renferme 19,544 pour cent de platine.

Sulfate picramique, *pkr* Am $\dddot{S}$. Il est très-peu soluble. Dans une solution chaude, légèrement acide, il cristallise en beaux prismes incolores, semblables à ceux de l'acide oxalique.

Nitrate picramique. Il est également peu soluble, et se dépose en petits cristaux, légèrement brillants, inaltérables à l'air.

L'*acétate picramique* se dessèche en une masse gommeuse, un peu gluante.

Transformations de la picramine. 1. *Action des corps halogènes.* Le chlore et le brôme changent la picramine, en partie en un sel picramique, et en partie en un produit résineux.

2. Par l'action de l'*acide nitrique*, ainsi que par un mélange de *bichromate potassique* et d'*acide sulfurique*, la copule de la picramine se transforme en acide benzoïque.

3. Par la *distillation sèche*, la picramine donne de l'ammoniaque, une huile très-volatile ayant l'odeur de la benzine, et une grande quantité d'un produit cristallin. Ce produit, on le débarrasse de quelques traces d'huile en le pressant entre des doubles de papier brouillard, et on le dissout dans l'alcool bouillant ; il cristallise par le refroidissement. Il est inodore, fond facilement, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline rayon-

née. On peut le sublimer en cristaux pennés, semblables à ceux de l'acide benzoïque. Il est insoluble dans l'eau, soit pur, soit mêlé avec un acide ou un alcali. Il se dissout difficilement dans l'alcool, mais assez facilement dans l'alcool bouillant. *Fownes* l'appelle *pyrobenzoline*. Nous l'appellerons *picrimide*.

D'après l'analyse de *Fownes*, la picrimide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	42	85,16
Hydrogène.....	32	5,39
Nitrogène.....	4	9,45

Il manque donc 1 équivalent d'hydrogène pour que la picramide soit $= \ddot{N}H^2 C^{42} H^{30} N^2$. Des expériences ultérieures apprendront si cet équivalent manque réellement. S'il en était ainsi, le composé serait $= \ddot{N}H + C^{42} H^{30} N^2$, et le nom de *picrimide* lui conviendrait parfaitement.

Lophine.

Cette base fut découverte, en 1844, par *Laurent*, qui lui donna le nom de *lophine*. On l'obtient par la distillation sèche de l'hydrobenzamide (voyez *picramine*.) On la prépare aussi avec plusieurs autres produits de transformation de l'huile d'amandes amères ; mais l'hydrobenzamide en donne le plus abondamment et le plus facilement à l'état de pureté.

On chauffe l'hydrobenzamide avec précaution dans un vase distillatoire : il se dégage un peu d'ammoniaque et une huile odorante. Après que ce dégagement a cessé, on arrête la distillation. On pourrait, il est vrai, se borner à changer de récipient et continuer la distillation, parce que le résidu est susceptible de se sublimer ; mais il vaut mieux déverser la masse fondue dans le récipient, et la laisser cristalliser par le refroidissement. C'est un mélange de lophine et d'un autre corps, appelé *amaron ;* l'éther dissout l'amaron, et laisse la lophine insoluble. A cet effet, il faut auparavant réduire la masse en une poudre fine, et la traiter, à diverses reprises, par l'éther, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. La lophine qui reste constitue la plus grande partie de la masse. On la dissout dans une solution alcoolique bouillante

d'hydrate potassique : elle cristallise par refroidissement ; on la lave avec de l'eau pour la dépouiller d'un reste de potasse.

Par un refroidissement lent de la dissolution, la lophine cristallise en aiguilles incolores, soyeuses, insipides et inodores. Elle fond à + 260°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, dont la surface se couvre d'une couche d'aiguilles sublimées. On peut la distiller sans altération. Elle est insoluble dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'essence de térébenthine, et dans l'huile de pétrole. La petite quantité qui se dissout dans l'alcool se dépose, par le refroidissement, en aiguilles ; dans l'huile de pétrole, elle se dépose sous forme d'une poudre qui, vue au microscope, présente un amas de prismes droits, aplatis, rhomboïdaux. L'alcool contenant de l'hydrate potassique est le meilleur dissolvant : on peut l'y faire bouillir longtemps sans altération. Elle n'a pas de réaction alcaline sur le papier de tournesol.

D'après une analyse de *Laurent*, la lophine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	46	86,005		
Hydrogène.....	34	5,281	Ammoniaque.	5,289
Nitrogène.....	4	8,714	Copule.....	94,711

Poids atomique : 4017,80. Formule : $\overline{N}H^3 + C^{46} H^{28} N^2 = lo\,Ak$.

Les *sels lophiques* se font remarquer par leur insolubilité presque complète dans l'eau, et par leur peu de solubilité dans l'alcool froid. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'alcool bouillant, et se déposent par le refroidissement. En mêlant une solution alcoolique de sel lophique, saturée à la température de l'ébullition, avec un peu d'ammoniaque caustique, on précipite la lophine, à mesure que la liqueur se refroidit.

Chlorure lophique, lo Am $\overline{C}l$. On l'obtient en dissolvant la lophine dans un peu d'alcool bouillant, mêlé d'acide chlorhydrique. Il se dépose, par le refroidissement, en grains arrondis. Si l'on emploie une plus grande quantité d'alcool, et qu'on mêle la solution bouillante avec de l'eau bouillante, au moment où elle commence à donner un dépôt, le sel cristallise, par refroidissement, en écailles, qu'on peut laver à l'eau, dans laquelle le sel ne se dissout pas.

Chlorure platinico-lophique, *lo* Am Cl + Pt Cl². On l'obtient en mêlant ensemble les solutions alcooliques bouillantes des chlorures platinique et lophique : au bout de quelques instants, le sel se dépose en longues lamelles rhomboïdales, d'un jaune orange pâle, qu'on lave à l'alcool. Il contient 18,69 pour cent de platine.

Sulfate lophique, *lo* Am $\dddot{S}$. On l'obtient comme le chlorure. Il se dépose en lamelles brillantes, oblongues ; mais c'est un mélange de sursel avec un sel neutre. L'ammoniaque de la lophine est changée par les oxacides en oxyde ammonique ; comme cela arrive d'ordinaire pour ces bases. Le sel, en solution alcoolique, n'est pas complétement précipité par l'eau.

Nitrate lophique. On l'obtient, en traitant la lophine par de l'acide nitrique froid ; il se produit ainsi une masse poisseuse, qui est le sel hydraté. Dissous dans l'alcool bouillant, il se dépose par le refroidissement. Il cristallise en écailles sans éclat, et renferme 2 atomes d'eau de cristallisation, qu'on peut expulser à la fusion commençante.

Transformation de la lophine. 1. *Action du brôme.* La lophine se combine avec le brôme, sans développement d'acide bromhydrique : il se produit un corps liquide, soluble dans l'éther. Quand on mêle cette solution avec de l'alcool, et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, le produit se dépose en prismes rectangulaires, jaunes, brillants, qui, chauffés, donnent du brôme, perdent leur couleur dans l'eau, et tombent en poudre.

2. *Action de l'acide nitrique.* Bouillie avec de l'acide nitrique, la lophine se change en un corps liquide, jaune, qui cristallise par le refroidissement. Après avoir enlevé l'acide nitrique par l'alcool bouillant, ce corps reste sous forme d'une poudre cristalline, jaune orange, contenant 3 ou 4 atomes d'eau : *Laurent* l'a nommé *nitrolophyle*. Chauffé, il perd son eau, fond, et présente un commencement de sublimation ; mais il brûle bientôt avec déflagration, en laissant beaucoup de charbon. Il est presque insoluble dans l'alcool bouillant, qui dépose, par le refroidissement, quelques flocons cristallins. Il se dissout dans l'hydrate potassique en rouge brun ; cette solution, mêlée d'eau, donne un précipité brun, qui devient jaune par le lavage. L'eau dissout en même temps une combinaison potassique qui donne, avec les acides,

un précipité jaune. Ces précipités paraissent être du nitrolophyle non altéré.

D'après l'analyse de *Laurent*, le nitrolophyle se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	46	60,564
Hydrogène.....	28	3,062
Nitrogène.....	10	15,342
Oxygène.....	12	21,032

Poids atomique : 5705,54. Formule : $C^{46} H^{28} N^{4} O^{3} + 3\dddot{N}$. C'est une combinaison neutre de l'acide nitreux avec un tritoxyde organique : il est formé de 1 atome de lophine et 3 atomes d'acide nitrique, réduit à l'état d'acide nitreux par la perte de 6 atomes d'oxygène. 3 atomes d'oxygène forment de l'eau avec l'hydrogène de l'ammoniaque, tandis que les 3 atomes restants s'unissent à un composé organique, en donnant naissance à un tritoxyde, qui se combine avec l'acide nitreux.

En chauffant le nitrate lophique dans une cornue jusqu'à ce qu'il commence à dégager du gaz oxyde nitrique, et le maintenant à cette température tant que dure le dégagement de gaz oxyde nitrique, il reste un nitrite qui, d'après l'analyse de *Laurent*, se compose de $C^{46} H^{36} N^{2} O + \dddot{N}$, mais qui n'a pas été examiné de plus près.

Rhodalline (*Thiosinammine*) (1).

Ce corps fut décrit, en 1833, par *Dumas* et *Pelouze*, mais sans qu'on en soupçonnât d'abord les propriétés d'une base. Ce n'est qu'en 1841 que *Will* et *Varrentrapp* démontrèrent que ce corps est un alcaloïde. Il se produit, à l'état cristallin, par la combinaison de l'huile volatile de moutarde avec l'ammoniaque : une fois formé, on n'en peut plus retirer l'ammoniaque sans décom-

(1) Voyez : *Mémoire sur l'huile essentielle de moutarde noire*, par J. Dumas et Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. LIII, p. 181.)

Recherches sur la constitution de l'essence de moutarde noire, par H. Will. (Annales de Liebig, t. LII, p. 1.)

(*Note du traducteur.*)

position. *Will* et *Varrentrapp* l'appelèrent *thiosinammine*, nom formé des initiales de θεῖον, soufre; *sinapis*, moutarde, et *ammoniaque*. A l'époque où ce nom fut créé, la composition empirique de l'huile volatile de moutarde était sans doute déjà connue; mais ce n'est que plus tard qu'on en trouva la composition rationnelle. C'est une combinaison de rhodan avec un radical organique, l'allyl $= C^6 H^{10}$, conséquemment un rhodanure allylique $= C^6 H^{10} + \text{C}\,\text{N}\,\text{S}$, qui, mis en contact avec l'ammoniaque, forme aussitôt un composé copulé, en donnant naissance à un alcaloïde, la thiosinammine, que nous croyons devoir nommer *rhodalline*.

Ce que nous disons ici de la rhodalline a été principalement emprunté au travail de *Will*, qui a bien examiné ce corps.

Le rhodanure allylique (huile essentielle de moutarde), traité par 3 à 4 fois son volume d'ammoniaque caustique, se convertit peu à peu en rhodalline cristallisée. Dès que la cristallisation est complète, l'action a cessé. Une partie de la rhodalline reste en solution dans la liqueur ammoniacale : par l'évaporation, elle se dépose en cristaux colorés. On les décolore, en traitant la solution ammoniacale préalablement par du charbon animal. La matière colorante est un corps résineux qui, tout en souillant les cristaux, contribue à les rendre plus gros et plus réguliers que ceux de la rhodalline pure.

La rhodalline forme des cristaux incolores, qui appartiennent au système uniaxuel, et ressemblent beaucoup à ceux du formiate barytique. Elle a une saveur franchement amère, très-persistante, et ne manifeste qu'une très-faible réaction alcaline; elle fond à + 70°, sans diminuer de poids, et ne peut pas être volatilisée. Elle est très-peu soluble dans l'eau froide, et se dissout beaucoup plus dans l'eau bouillante. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

D'après l'analyse de *Will* et *Varrentrapp*, la rhodalline se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	8	41,377		
Hydrogène.....	16	6,874	Ammoniaque.....	14,63
Nitrogène.....	4	24,106	Rhodanure allylique.	85,37
Soufre.....	2	27,643		

Poids atomique : 1452,42. Formule : $\ddot{N}H^3 + (C^6H^{10} + \ddot{C}\ddot{N}\ddot{S})$ ou $\ddot{N}H^3 + C^6H^{10}\ddot{R}h = rh\,Ak$. La rhodalline appartient à la classe des alcaloïdes qui renferment un corps halogène, et dont la copule est de l'huile de moutarde intacte.

Sels rhodalliques. Ils ont été fort peu étudiés, principalement parce qu'on n'est pas parvenu à les faire cristalliser.

Chlorure rhodallique, $rh\,Am\,\ddot{C}l$. On l'obtient anhydre, en saturant la base par du gaz acide chlorhydrique. C'est un composé très-peu stable : il perd de l'acide chlorhydrique au contact de l'air humide.

Chlorure platinico-rhodallique, $rh\,Am\,\ddot{C}l + \ddot{P}t\,\ddot{C}l^2$. On l'obtient en mêlant la solution du sel précédent avec un peu d'acide chlorhydrique, et ajoutant la liqueur, goutte à goutte, à du chlorure platinique, exempt d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. C'est une poudre rouge jaune, cristalline, contenant 30,597 pour cent de platine. Si le chlorure platinique renferme de l'acide nitrique, ou qu'on l'emploie en excès, la rhodalline s'altère, et la composition du précipité n'est plus constante. Le sel fond facilement, mais il noircit, en formant du sulfure platinique. Après la combustion à l'air, le platine reste avec un éclat argentique.

La rhodalline a une grande tendance à se combiner avec les sels métalliques : une solution de chlorure ferrique perd par là sa couleur jaune ainsi que sa réaction acide, et, par la chaleur, il se précipite un corps floconneux, qui n'a pas été autrement examiné.

Sulfate cuprico-rhodallique. On l'obtient en versant goutte à goutte du sulfate cuivrique dans une solution un peu concentrée de rhodalline. La solution est incolore, et donne avec l'alcool un précipité floconneux bleu clair.

Chlorure mercurico-rhodallique, $2\,Hg\,\ddot{C}l + rh\,Ak$. Obtenu comme le sel précédent, il forme un précipité caséeux, blanc, qu'on peut laver avec un peu d'eau froide. Il contient 61 pour cent de mercure.

Chlorure argentico-rhodallique. On l'obtient en dissolvant du chlorure argentique, fraîchement précipité, dans une solution aqueuse de rhodalline. La liqueur devient laiteuse par le refroidissement, et dépose, par l'évaporation, un produit mou, térébenthineux.

Nitrate argentico-rhodallique, $\dot{A}g\dddot{N} + rh\,Ak$. Il fut découvert par *Loewig* et *Weidmann*, avant qu'on connût encore les propriétés de la rhodalline comme base. Il s'obtient sous forme de précipité blanc, volumineux, cristallin, quand on verse goutte à goutte le sel argentique dans une solution chaude de rhodalline. Il est un peu soluble dans l'eau chaude, et se dépose par le refroidissement. Par l'ébullition, il noircit en produisant du sulfure argentique, et, desséché à une forte chaleur, il prend une teinte verdâtre. A l'état parfaitement sec, il est peu altéré par la lumière. Il renferme 36,58 pour cent d'argent.

Transformations de la rhodalline. 1. *Action de l'eau de baryte*. En faisant bouillir la rhodalline longtemps avec l'eau de baryte, il se précipite du carbonate barytique, et il se forme du sulfure barytique dans la liqueur; il ne se développe pas d'ammoniaque, à moins que la liqueur ne soit très-concentrée, et qu'elle ne renferme un grand excès de baryte. Dans ce cas, on sent une faible odeur ammoniacale; le rhodanure allylique se détruit; le soufre s'unit au baryum, pendant qu'une autre copule, exempte de soufre, se porte sur l'ammoniaque. En traitant la liqueur par l'acide carbonique, on sépare la baryte à l'état de carbonate, en même temps qu'il se produit du sulfide hydrique libre. La liqueur filtrée donne, par l'évaporation, un résidu sirupeux qui manifeste une légère réaction alcaline, et possède les propriétés d'une base faible; mais on ne l'a pas examiné davantage.

2. *Action des oxydes mercurique* ou *plombique*. *Robiquet* et *Bussy* découvrirent que la combinaison de l'huile de moutarde avec l'ammoniaque, traitée par de l'oxyde mercurique, détermine la formation d'un corps soluble dans l'eau, et ayant les propriétés d'une base. Mais ils ne l'ont pas examiné de plus près. Leur indication fut confirmée par *Simon*; mais ce n'est que plus tard que *Will* et *Varrentrapp* en firent une étude approfondie, dont ils publièrent les résultats en 1843. *Will* pense que le composé basique produit par la baryte n'est pas identique avec celui que donnent les oxydes mercurique ou plombique.

Sinammine (1).

C'est la base qu'on obtient en traitant la rhodalline par les oxydes métalliques. *Will* a tiré le nom de *sinammine* des initiales de *sinapis* et *ammoniaque*. Quand on traite la rhodalline avec cinq fois son poids d'oxyde mercurique, le mélange s'échauffe : il se forme de l'eau et du sulfure mercurique, en même temps que la masse noircit et devient demi-liquide. Il ne se produit pas autre chose que du sulfure métallique, de l'eau et de la sinammine. Cette dernière est enlevée par l'éther, qui la dissout : après l'évaporation du liquide, elle reste sous forme d'une masse sirupeuse.

On obtient la sinammine plus facilement, en mélangeant intimement la rhodalline avec de l'oxyde plombique humide, fraîchement précipité par de l'hydrate potassique. Après avoir bien broyé le mélange, on le couvre et on le maintient à la chaleur d'un bain d'eau, jusqu'à ce qu'un échantillon qu'on en retire ne donne plus de précipité de sulfure plombique dans une solution potassique d'oxyde plombique. Cela étant, on mêle la masse avec l'eau bouillante, et on filtre la liqueur. Une partie de sinammine adhère opiniâtrément au sulfure plombique; après la dessiccation de ce dernier, on peut l'extraire par l'alcool.

On évapore la solution au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'abandonne, pendant quelques mois, au repos : la sinammine se dépose en prismes durs, brillants, quadrilatères, appartenant au système uni et biaxuel. Les angles aigus du prisme sont de 36°. Les cristaux renferment de l'eau de cristallisation.

Chauffé jusqu'à + 100°, l'hydrate sinammique fond, en perdant de l'eau : une partie se déshydrate, tandis qu'une autre reste intacte. Par le refroidissement, la masse devient à demi solide, et se remplit de cristaux d'hydrate sinammique, qu'on sépare en faisant égoutter la sinammine liquide. En maintenant la température à + 100° pendant 36 à 48 heures, tout devient anhydre; c'est une masse solide, cristalline, mais déliquescente à l'air. La sinam-

(1) Voyez : *Recherches sur la constitution de l'essence de moutarde noire*, par H. Will. (Annales de Liebig, t. LII, p. 1.)

(*Note du traducteur.*)

mine est inodore, et a une saveur amère persistante. La solution exerce une forte réaction alcaline sur les couleurs végétales.

D'après *Will* et *Varrentrapp*, la sinammine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	8	58,575		
Hydrogène.	12	7,299	Ammoniaque.	20,712
Nitrogène.	4	34,126	Copule.	79,288

Poids atomique : 1025,96. Formule : $\ddot{N}H^3 + C^8 H^6 N^2 =$ *sin* Ak.

L'hydrate sinammique (*sinamminammoniumoxyd*) = *sin* Am, a pour poids atomique 1138,44, et se change en sinammine anhydre (*Sinamminammoniak*) = *sin* Ak, en perdant 9,88 pour cent d'eau. La sinammine se forme par la réaction de 1 atome de rhodalline et de 2 atomes d'oxyde plombique ou d'oxyde mercurique : l'oxyde est réduit à l'état métallique en prenant à la rhodalline 2 équivalents d'hydrogène, et le métal se porte sur la totalité du soufre du rhodan pour former 2 atomes de sulfure, de manière qu'il reste $\ddot{N}H^3 + C^8 H^6 N^2$.

Sels sinammiques. La sinammine est une base si forte, qu'elle déplace l'ammoniaque de ses combinaisons, et qu'elle précipite les sels ferriques, cuivriques et plombiques. Les sels sinammiques ont peu de tendance à cristalliser, et forment facilement des sous-sels, semblables en cela aux sels quiniques, cinchoniques, théiques, etc. Ils ne sont pas précipités par le rhodanure potassique, et la sinammine ne se combine pas avec l'acide carbonique.

Chlorure sinammique, *sin* Am Cl. On l'obtient en saturant la sinammine à froid par le gaz acide chlorhydrique. Le sel prend la forme solide, et paraît être basique. La sinammine se décompose, si l'on essaye de la saturer à chaud. On n'a pas dit comment le sel se comporte avec l'eau. En dissolvant la sinammine jusqu'à saturation dans l'acide chlorhydrique étendu froid, on obtient le sel neutre, qui ne supporte pas l'évaporation à chaud.

Chlorure platinico-sinammique. Par le mélange des chlorures platinique et sinammique, on l'obtient en flocons blanc jaunâtre, qui ne se dissolvent que lentement, au bout de quelques heures. Le sel renferme de l'eau qui ne s'en va qu'à + 112° à 118°, sans s'altérer autrement. Sa composition présente une anomalie : il donne

37 à 40 pour cent de platine, tandis que le calcul n'en indique que 32 pour cent. Ceci demande de nouvelles recherches.

Avec le *chlorure mercurique* on obtient aussi un sel double blanc, dont la composition est variable. Le lavage le décompose.

Oxalate sinammique. On l'obtient avec quelque peine à l'état d'une masse cristalline.

Le *gallotannate sinammique* est un précipité blanc, peu soluble.

La sinammine dissout le chlorure argentique, et se combine avec le nitrate argentique pour former un corps résinoïde.

Sulfhydrate sinammique. La sinammine anhydre absorbe le sulfide hydrique, en jaunissant. Chauffé un peu au-dessus de + 100°, le composé développe de l'eau ; à une chaleur plus forte, il dégage du sulfure ammonique. Après le refroidissement, il est d'un brun clair, transparent, inodore, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution devient rouge par les sels plombiques, mais elle ne donne de précipité que par la chaleur : il se dépose du sulfure plombique. La couleur rouge semble indiquer la présence d'un polysulfure.

Transformations de la sinammine. 1. *Action de l'acide chlorhydrique.* En faisant bouillir de la sinammine avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient du sel ammoniac dans la liqueur, et un sel peu soluble, contenant une nouvelle base. En sursaturant la liqueur avec de l'hydrate potassique, il se développe de l'ammoniaque, pendant que cette base se précipite. La sinammine subit une transformation semblable quand on la chauffe doucement dans du gaz acide chlorhydrique. L'action est violente, la masse se boursoufle, et il se sublime du sel ammoniac.

2. *Action de la chaleur.* Quand on chauffe la sinammine jusqu'à + 160°, il se dégage d'abord de l'ammoniaque, et ce dégagement continue jusqu'à + 200° : il reste alors la même base que produit l'acide chlorhydrique. Elle a une teinte jaune, un aspect résineux, et ne se dissout presque pas dans l'eau ; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique, et en est précipitée par l'ammoniaque. En chauffant la liqueur, le précipité se tasse, et prend un aspect de résine. Après la dessiccation, il est difficile à réduire en poudre. Il est peu soluble dans l'alcool ; la solution a une réaction alcaline marquée, quoique faible, et devient laiteuse par l'eau. La solution chlorhydrique de la base donne avec l'oxyde mercurique un

sel double blanc, et avec le chlorure platinique, un sel double jaune.

Sinapoline (1).

Cette base fut découverte, en 1839, par *E. Simon*, qui l'appela *sinapoline*, mais sans en remarquer les propriétés basiques. Ce dernier point ne fut mis en évidence qu'en 1843, par *Will*, qui en fit l'analyse.

On obtient la sinapoline en traitant l'huile volatile de moutarde (rhodanure allylique) par de l'eau et un oxyde métallique : dans chaque atome de rhodanure allylique, 1 atome de carbone forme de l'acide carbonique aux dépens de 2 atomes d'oxygène de l'oxyde métallique, qui sont remplacés par le soufre du rhodanure allylique ; ce dernier perd ainsi 1 atome de carbone et 2 atomes de soufre, qui sont remplacés par 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène. On peut, pour cela, employer un oxyde métallique, une terre alcaline ou un alcali.

La meilleure méthode de préparer la sinapoline consiste à faire digérer le rhodanure allylique, avec de l'hydrate barytique et de l'eau, dans un flacon fermé, jusqu'à ce que l'odeur de l'huile de moutarde ait disparu. On filtre la liqueur jusqu'à siccité, et on extrait la sinapoline par l'alcool ou par l'éther.

On la prépare aussi en faisant digérer le rhodanure allylique avec de l'oxyde plombique fraîchement précipité et encore humide. On ajoute l'oxyde par petites portions successives, et lorsqu'il n'est plus noirci, et que l'odeur a disparu, on étend la masse d'eau bouillante, et on filtre la liqueur toute chaude : la sinapoline se dépose, par le refroidissement, à l'état de pureté.

La sinapoline cristallise en lames brillantes, grasses au toucher. Elle est si fusible, qu'elle fond déjà dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, elle se prend en une masse cristalline. Par la fusion, elle ne perd rien de son poids. Elle peut être sublimée en partie, tandis qu'une autre partie se décompose. Elle est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout facilement dans l'eau bouil-

(1) Voyez : *Sur l'huile essentielle de moutarde noire*, par Ed. Simon. (Annales de Poggendorff, t. L, p. 377.)

(*Note du traducteur.*)

lante. Elle est soluble dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Elle se dissout aussi dans l'éther. La potasse n'empêche pas sa solubilité dans l'eau. Elle fond dans une lessive potassique bouillante, mais sans s'y dissoudre beaucoup. Si la lessive est étendue, la solution se fait à la température de l'ébullition ; par le refroidissement, la sinapoline cristallise presque complétement. Elle se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	14	60,042		
Hydrogène.	24	8,550		
Nitrogène.	4	19,989	Ammoniaque.	12,132
Oxygène.	2	11,419	Copule.	87,868

Poids atomique : 1751,56. Formule : $\dot{N}H^3 + C^{14}H^{18}N^2O^2 = snp$ Ak. Il résulte de là que 1 atome de sinapoline se produit aux dépens de 2 atomes de rhodanure allylique : 2 atomes de carbone et 4 atomes de soufre changent 6 atomes d'oxyde métallique en 2 atomes de carbonate métallique et en 4 atomes de sulfure métallique. Les éléments de 2 atomes d'eau s'unissent à la nouvelle base, et le nitrogène d'un des équivalents de rhodan se convertit en ammoniaque, tandis que l'autre entre, peut-être sous forme d'amide, dans la copule.

Les *sels sinapoliques* ont été peu étudiés. Ils sont solubles et précipitables par l'ammoniaque. La sinapoline absorbe le gaz acide chlorhydrique, s'échauffe et fond. Après le refroidissement, le *chlorure sinapolique* se présente sous forme d'une masse épaisse, demi-liquide, inaltérable à l'air sec, mais fumant à l'air humide, en développant de l'acide chlorhydrique. Quand on mêle une solution acide du sel neutre avec de l'eau, la sinapoline se dépose en cristaux. Elle donne des précipités avec les chlorures mercurique et platinique ; mais on n'a examiné ni ces précipités, ni les sels doubles de ces chlorures.

Thialdine (1).

Cette base fut découverte et décrite, en 1846, par *Liebig* et *Woehler*. Elle est exempte d'oxygène, mais elle renferme du soufre. Le nom de thialdine est dérivé de θεῖον, soufre, et *aldéhyde*.

La thialdine se prépare de la manière suivante : On prend de l'aldéhyde ammoniacale (composé cristallin qui sera décrit à l'article *Produits de transformation de l'alcool*, et dont la composition empirique est $= \mathrm{N}\mathrm{H}^3 + \mathrm{C}^4\mathrm{H}^8\mathrm{O}^2$); et, après l'avoir débarrassée des traces d'alcool et d'éther provenant du mode de préparation, on la dissout dans 12 à 16 fois son poids d'eau; puis on mêle cette solution avec de l'ammoniaque caustique (10 à 15 gouttes pour chaque once de solution). On y fait ensuite arriver un courant lent de gaz sulfide hydrique, que la liqueur absorbe. Au bout d'une demi-heure, celle-ci se trouble; il se dépose de petits cristaux, qui ressemblent beaucoup à ceux du camphre. Quatre à cinq heures après, l'opération est terminée, et la liqueur s'est éclaircie. On porte les cristaux sur un filtre, et on les lave à l'eau froide, pour les débarrasser d'un peu de sulfure ammonique. Après quoi on les presse entre des doubles de papier brouillard ; mais on ne peut pas les dessécher, sans perdre beaucoup de thialdine par la sublimation. On dissout les cristaux exprimés dans de l'éther, on mêle la solution avec un tiers d'alcool, pour s'opposer à une évaporation trop prompte; on verse la liqueur dans un verre un peu élevé, on la couvre incomplétement, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée : la thialdine se dépose en très-grandes tables rhomboïdales, incolores, régulières. Dès qu'il ne reste plus que la quantité nécessaire de liqueur pour couvrir les cristaux, on la décante, et on dessèche les cristaux entre des doubles de papier brouillard.

La liqueur décantée fournit encore des cristaux, mais légèrement jaunis, et il reste une eau mère de sulfure ammonique.

En préparant la thialdine, on obtient quelquefois, au lieu de

(1) Voyez : *La thialdine et la sélénaldine, bases artificielles*, par Woehler et Liebig. (Annales de Liebig, t. LXI, p. 1.)

(*Note du traducteur.*)

cristaux, une huile pesante, incolore, fétide. On n'a pas expliqué les circonstances dans lesquelles cette formation anormale a lieu. On déverse le liquide aussi exactement que possible, on mêle l'huile avec l'éther (environ la moitié de son volume), on introduit la solution éthérée dans un flacon, on y ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré, on ferme le flacon et on l'agite : la thialdine s'unit à l'acide chlorhydrique, en formant une bouillie de cristaux. On jette cette bouillie sur un filtre, on en éloigne le corps huileux par le lavage à l'éther, et on humecte les cristaux avec un peu d'ammoniaque caustique concentrée, qui sépare la thialdine. L'éther extrait celle-ci du sel ammoniac humide, et la laisse, par l'évaporation, à l'état cristallin.

La thialdine donne des cristaux brillants, incolores, de la forme de ceux du gypse, et réfractant fortement la lumière. Elle a une odeur aromatique particulière, qui devient désagréable à la longue. Elle fond facilement, et se solidifie à + 42°, en se prenant en une masse cristalline. Elle se volatilise peu à peu à l'air, sans résidu. Par la distillation avec l'eau, elle est entraînée par les vapeurs aqueuses ; mais on ne peut pas la distiller sans en décomposer une partie considérable : une autre partie passe sous forme d'une huile qui se solidifie quelque temps après. Il reste, dans la cornue, une masse brune, sirupeuse, contenant du soufre. Ces deux produits n'ont pas été examinés. La thialdine est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther. En poudre, elle condense les vapeurs d'éther, et s'y dissout. Aucune de ces solutions ne manifeste de réaction alcaline.

La thialdine se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	44,151
Hydrogène.....	26	7,946
Nitrogène.....	2	8,574
Soufre.....	4	39,329

Poids atomique : 2041,74. Formule : $NH^3 + 2C^6H^{10}S^2 = tld$ Ak. La thialdine se forme par la réaction de 3 atomes d'aldéhyde ammoniacale et 6 atomes de sulfide hydrique : il se produit 1 atome de thialdine, 2 atomes de sulfure ammonique et 6 atomes d'eau, sans élimination de soufre libre. Il résulte de là que l'ad-

dition d'ammonique libre, dans la préparation de la thialdine, est à peu près inutile. Cette base est un exemple remarquable de la combinaison de l'ammoniaque avec un sulfure (le bisulfure allylique) (1).

La thialdine donne, avec les acides, des sels cristallins, solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais plus à chaud qu'à froid. Ils sont insolubles dans l'éther. On n'en a encore étudié que deux.

Chlorure thialdique, *tld* Am Cl. On l'obtient par la combinaison directe de la base avec l'acide chlorhydrique : tant par le refroidissement d'une solution concentrée faite à chaud que par l'évaporation spontanée d'une solution faible, il cristallise en gros prismes brillants, incolores, transparents, souvent d'un pouce de longueur. Si l'on prépare le sel avec la thialdine obtenue d'après la première méthode, il faut l'agiter avec de l'éther, afin de le dépouiller des matières étrangères qui accompagnent la thialdine. Le sel est anhydre, très-soluble dans l'eau, et un peu moins soluble dans l'alcool. Chauffé dans un appareil de distillation, il se décompose sans fondre préalablement : il se sublime du sel ammoniac, et il se développe un corps gazeux qui a une odeur fétide, est inflammable, et brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. — On n'a pas examiné comment ce sel se comporte avec le chlorure platinique.

Nitrate thialdique, *tld* $\dot{A}m\,\dddot{N}$. On l'obtient en dissolvant la base dans de l'acide étendu, ou agitant une solution éthérée de thialdine avec de l'acide nitrique modérément concentré : la liqueur se prend en une bouillie de cristaux qu'on lave à l'éther. Par l'évaporation et le refroidissement d'une solution aqueuse, il cristallise en aiguilles blanches. Il est un peu plus soluble dans l'eau que le sel précédent. Il est anhydre, fond par la chaleur, et se décompose.

Laissée dans une solution de sulfhydrate ammonique, la thialdine devient peu à peu liquide, et se change en un corps oléagineux, qui paraît être une combinaison de sulfure ammonique avec le sulfure thialdique. Ce corps a beaucoup de ressemblance avec celui qu'on obtient quelquefois pendant la préparation de la thialdine.

Il semble résulter des expériences faites jusqu'à présent que la

(1) Nous avons vu ci-dessus une base semblable, la rhodalline, qui a pour copule le rhodanure allylique.

thialdine se combine, comme d'autres alcaloïdes, avec les oxydes métalliques, tels que le chlorure mercurique, le cyanure mercurique, le nitrate argentique, le chlorure platinique, en formant des précipités peu stables : le métal se dépose peu à peu à l'état de sulfure. Mais on n'a pas examiné ce que devient, dans cette circonstance, la thialdine, si ce n'est pour le cyanure mercurique : le précipité, bouilli avec de l'eau, donne du sulfure mercurique noir, pendant que les vapeurs aqueuses déposent un sublimé d'aiguilles fines, insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et dans l'éther : le soufre paraît y avoir été remplacé par du cyanogène.

En chauffant la thialdine ou un sel thialdique avec une solution de nitrate argentique, il se produit du sulfure argentique, avec dégagement d'un gaz ayant l'odeur et les autres propriétés de l'aldéhyde, qui, comme on sait, se vaporise à + 22°. La formation de l'aldéhyde a lieu de la manière suivante : Le soufre s'échange contre 4 atomes d'oxygène de l'oxyde argentique, et la copule laisse $C^{12} H^{20} O^{4}$, composé qui, avec les éléments de 2 atomes d'eau, donne $C^{12} H^{24} O^{6} = 3$ atomes d'aldéhyde. L'ammoniaque reste en combinaison avec l'acide du sel argentique.

On n'a pas encore examiné comment la thialdine se comporte avec les oxydes plombique ou mercurique, ainsi qu'avec les chlorures plombique, mercureux, etc., relativement à l'échange du soufre contre de l'oxygène ou du chlore.

Par la distillation sèche avec l'hydrate potassique, il se forme de la leucoline qui passe à la distillation, et il reste du sulfure potassique dans la cornue.

Sélénaldine (1).

Cette base fut découverte et décrite, en même temps que la précédente, par *Liebig* et *Woehler*. Elle a la composition de la thialdine, sauf qu'au lieu de 4 atomes de soufre, elle contient 4 atomes de sélénium : bien qu'elle n'ait qu'une existence éphémère, elle offre cependant un grand intérêt théorique, parce qu'elle a, chose inattendue, un séléniure pour copule de l'ammoniaque.

(1) Voyez la note de la page 286.

On la prépare à l'aide du gaz sélénide hydrique, en prenant diverses précautions. On introduit du séléniure ferrique et de l'eau dans un appareil à dégagement de gaz, et on y dirige un courant de gaz hydrogène, jusqu'à ce que tout l'air atmosphérique soit expulsé. On dissout de l'aldéhyde ammoniacale dans l'eau, et on verse la solution, médiocrement étendue, dans un flacon qu'on bouche bien. Ce flacon est fermé par un bouchon de liége, que traversent deux tubes recourbés à angle droit ; l'un fait arriver le gaz jusqu'au fond de la liqueur, et l'autre sert à en éconduire l'excès. Par le premier, on fait passer le gaz hydrogène jusqu'à ce que tout l'air atmosphérique qui séjourne au-dessus de la liqueur soit remplacé par ce gaz; cette précaution est nécessaire, parce que le sélénide hydrique humide est détruit par l'air, en déposant du sélénium. Au second tube est attaché un tuyau contenant des fragments d'hydrate potassique destinés à absorber le gaz, dont un excès pourrait empoisonner l'air extérieur. Tout étant ainsi disposé, on verse de l'acide sulfurique dans l'appareil, pour dégager le sélénide hydrique. La liqueur du flacon commence, au bout de quelques instants, à se troubler, et à déposer des cristaux de sélénaldine. La formation de ce corps achevée, on enlève l'appareil à dégagement de gaz, et on le met en communication avec un autre appareil où l'on recueille le reste du sélénide hydrique, qui se dégage dans une lessive de potasse caustique. On fait ensuite passer dans le flacon un courant de gaz hydrogène jusqu'à élimination du gaz sélénide hydrique, qui est absorbé par les fragments de potasse. On a disposé l'appareil de façon qu'on fait arriver, par l'effet de la pression, à travers le tube à dégagement, de l'eau bouillie, c'est-à-dire parfaitement dépouillée d'air; la solution de séléniure ammonique est par là peu à peu déplacée, et on continue à y faire arriver de l'eau, jusqu'à ce qu'elle soit toute enlevée. Dès que la solution de séléniure ammonique subit le contact de l'air, elle commence à rougir et à déposer du sélénium : celui-ci se serait déposé sur la sélénaldine, s'il n'avait pas été séparé à l'abri du contact de l'air. La sélénaldine est exprimée entre des doubles de papier brouillard, et on la met aussitôt sous le récipient de la machine pneumatique, pour la dessécher dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. Elle n'a pas été analysée; mais il est à prévoir que c'est de l'ammoniaque copulée avec 2 atomes de biséléniure allylique.

La sélénaldine, telle qu'elle s'est déposée, présente l'aspect de petits cristaux incolores, qui ont probablement la même forme que ceux de la thialdine. Elle jaunit sur-le-champ à l'air; son odeur est faible, désagréable; elle est un peu soluble dans l'eau, de sorte qu'on ne peut pas la laver sans quelque perte. La solution aqueuse se trouble à l'air, et dépose un composé jaune orange. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se combine avec les acides pour former des sels solubles; mais toutes ces solutions se décomposent à l'air, en séparant un composé jaune orange. Aussitôt après sa combinaison avec un acide, on peut précipiter la sélénaldine à l'état cristallin par un alcali. Les solutions alcooliques ou éthérées, évaporées dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, déposent le même corps jaune; l'acide sulfurique contient alors du sulfate ammonique.

La sélénaldine est si peu stable, que son histoire se borne, pour ainsi dire, au mode de préparation. On obtient le corps jaune orange à une douce chaleur, soit en traitant la sélénaldine seule, soit en la faisant bouillir avec de l'eau.

Ce corps est amorphe, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; il fond, dans l'eau bouillante, en une masse jaune rougeâtre, qui reste molle quelque temps après le refroidissement. Par la distillation sèche, il passe un corps oléagineux, sélénié, exhalant une odeur extrêmement fétide, et il reste dans la cornue une matière charbonneuse.

En essayant d'obtenir, d'après la même méthode, la telluraldine, on a trouvé que l'aldéhyde ammoniacale s'est changée en tellurure ammonique et en aldéhyde libre.

PRINCIPES VÉGÉTAUX ENCORE TROP PEU CONNUS POUR ÊTRE CLASSÉS AU NOMBRE DES ALCALOÏDES.

Ménispermine et Paraménispermine (1).

Pelletier et *Couërbe* ont découvert, dans les enveloppes des graines du *menispermum cocculus* (coques du Levant), un principe qu'ils ont appelé *ménispermine*. On épuise l'extrait alcoolique de ces enveloppes, d'abord par l'eau froide, puis par de l'eau chaude contenant un peu d'acide. On obtient ainsi une solution brune, qui donne avec la potasse un précipité brun. En traitant celui-ci par l'eau additionnée d'acide acétique, on enlève un peu de matière colorante, et on laisse un produit brun foncé insoluble. Il reste dans la liqueur trois substances, solubles par l'alcali. Le précipité est d'abord floconneux, mais ne tarde pas à devenir grenu. Comme il est difficile de dépouiller les graines de leurs enveloppes, les chimistes mentionnés ont proposé la méthode suivante : On broie les graines du Levant, et on les épuise par l'alcool bouillant de 0,833 densité; on chasse l'alcool par la distillation, on fait bouillir le résidu avec de l'eau, et on filtre la liqueur bouillante. C'est dans cette liqueur aqueuse qu'est contenu l'acide picrotoxique (ménispermique) : il se dépose en très-beaux cristaux, si l'on y ajoute quelques gouttes d'acide avant de l'abandonner au refroidissement. La partie, insoluble à l'ébullition dans l'eau pure, est traitée, à chaud, par un mélange d'eau et d'acide, et on soumet la dissolution à la même opération que ci-dessus.

Le précipité grenu est arrosé d'une petite quantité d'alcool et secoué avec ce liquide, qui extrait une substance basique jaune, incristallisable, considérée par les chimistes précités comme un mélange de ménispermine et de quelques matières étrangères. Mais ils n'ont pas examiné cet extrait d'une manière particulière. En trai-

(1) Voyez : *Nouvelle analyse de la coque du Levant*, par Pelletier et J.-P. Couërbe. (Annales de chimie et de physique, t. LIV, p. 178.)

(*Note du traducteur.*)

tant la partie insoluble dans l'alcool par de l'éther et en évaporant la solution, on obtient la ménispermine. La substance insoluble dans l'éther est mucilagineuse, mais on peut la faire cristalliser en la dissolvant dans l'alcool anhydre, et en évaporant la solution à + 45°. Cette substance est de la paraménispermine.

La *ménispermine* est blanche, opaque; elle cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des sommets tétraèdres; les cristaux ressemblent à ceux du cyanure mercurique. Elle est sans saveur, et ne paraît pas être vénéneuse. Autant qu'on peut en juger d'après des indications indirectes, elle paraît agir à la manière des alcalis sur les couleurs végétales. Elle entre en fusion à + 120°, et se décompose à la distillation sèche. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther, plus à chaud qu'à froid. L'une et l'autre solution la fournissent en cristaux. Elle produit des sels en se combinant avec des acides dilués. L'acide sulfurique concentré s'y combine sans la décomposer. L'acide nitrique la transforme en une substance jaune et en acide oxalique. Le seul sel ménispermique que *Pelletier* et *Couërbe* aient produit est le sulfate. Ce sel cristallise en prismes déliés. Il fond à + 165°; chauffé plus fortement, il devient brun et développe du sulfide hydrique. Le sel cristallisé contient, sur 100 parties, 15 parties d'eau, 6,875 d'acide sulfurique et 78,125 de ménispermine. Ils y trouvèrent 71,80 pour cent de carbone, 8,01 d'hydrogène, 9,57 de nitrogène et 10,53 d'oxygène; de là $\mathrm{N}\,\mathrm{H}^3 + \mathrm{C}^{18}\,\mathrm{H}^{18}\,\mathrm{O}^2$.

La *paraménispermine* a été appelée ainsi parce qu'elle est isomérique avec la ménispermine; c'est-à-dire qu'elle a la même composition et le même poids atomique que cette dernière; mais cette assertion mérite d'être confirmée. Elle cristallise en prismes quadrilatères à base rhombique. Les cristaux ont une tendance à se déposer contre les parois et un peu au-dessus de la liqueur. Elle est volatile, entre en fusion à + 250°, et commence bientôt à se réduire en une fumée blanche qui retombe rapidement sous la forme de neige. Elle est insoluble dans l'eau, et peu soluble dans l'éther. Son meilleur dissolvant est l'alcool anhydre, qui la dissout plus abondamment à chaud qu'à froid. Les acides dilués la dissolvent, mais ils ne sont pas neutralisés de manière à produire avec elle de véritables combinaisons salines.

Cicutine (1).

Suivant *Polex*, on retire des racines fraîches du *cicuta virosa* un alcaloïde volatil. A cet effet, on râpe les racines, on les mêle avec de l'eau, et on exprime fortement le mélange ; puis on les mêle avec une nouvelle quantité d'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique ; on abandonne ce mélange à la macération, on l'exprime de nouveau, et on recommence l'opération. On mélange ces trois liquides, on les laisse s'éclaircir, on les filtre, on les évapore jusqu'à un petit volume, et on les distille avec de la potasse caustique : on y ajoute assez de potasse caustique pour rendre la liqueur alcaline. Dès que le liquide qui passe n'est plus alcalin, on arrête l'opération. Le produit de la distillation est une solution aqueuse de cicutine, sur laquelle la cicutine vient nager sous forme de pellicules jaunâtres. Il possède au plus haut degré l'odeur désagréable du *cicuta virosa*. *Wittstein* a obtenu le même résultat en distillant avec de l'hydrate potassique le suc de la plante fraîche, dépouillé de son albumine par l'ébullition. Mais aucun de ces chimistes n'a examiné les propriétés de cette base volatile.

Chærophylline (2).

Polstorff a distillé les semences broyées du *chærophyllum bulbosum* avec de l'hydrate potassique et de l'eau ; puis il a saturé le produit de la distillation avec de l'acide sulfurique, il l'a évaporé, et traité le résidu brun par un mélange d'alcool et d'éther. La solution ainsi obtenue donne, par l'évaporation, un sel en lamelles irisées, qui se charbonne par la fusion : avec l'hydrate potassique, il développe l'odeur forte de la plante. C'est probablement le sulfate d'un alcaloïde volatil, qu'on pourrait appeler *chærophylline*.

(1) *Sur la cicutine*, par J. Polex. (Nouvelles Archives de Brandes, t. XVIII, p. 174.) *Sur l'existence d'un alcaloïde volatil dans le pastinaca sativa, L., et le cicuta virosa, L.*, par C. Wittstein. (Repert. f. pharm., t. LVIII, p. 15.)

(*Note du traducteur.*)

(2) Voyez : *Notice sur la chærophylline, ou principe actif du chærophyllum bulbosum*, par Louis Polstorff. (Nouvelles Archives de Brandes, t. XVIII, p. 176.)

(*Note du traducteur.*)

Cynapine.

Suivant *Ficinus*, ce principe est contenu dans l'*æthusa cynapium*, plante vénéneuse; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther. Il se dépose de ses solutions en prismes rhomboïdaux. Le sulfate donne des cristaux semblables.

Crotonine (1).

D'après *Brandes*, on la trouve dans la graine du *croton tiglium*. Après avoir distillé l'alcool de la décoction alcoolique de la graine, on la mêle avec de l'eau, on fait digérer le liquide avec de la magnésie, on épuise le résidu par l'esprit-de-vin bouillant, et on filtre la décoction chaude, circonstance dans laquelle il se développe une odeur étourdissante et nauséabonde. La liqueur spiritueuse, qui est douée de réactions alcalines très-prononcées, se trouble pendant le refroidissement, et dépose la crotonine. On peut aussi obtenir cette base en faisant bouillir l'huile de croton avec de l'eau et de la magnésie, recueillant la terre agglomérée sur un filtre, la séchant, la faisant bouillir avec de l'alcool, filtrant la dissolution chaude, et l'évaporant; par le refroidissement, la crotonine se dépose.

La crotonine forme une masse composée de petits cristaux adhérents; elle fond par l'action de la chaleur, et se décompose à une température plus élevée; elle est presque insoluble dans l'eau bouillante. L'alcool bouillant la dissout; la dissolution est fortement alcaline, mais laisse déposer, en refroidissant, la plus grande partie de la crotonine. Elle forme, avec les acides phosphorique et sulfurique, des sels cristallisables.

Buxine (2).

Faure annonce avoir trouvé ce principe dans le buis (*buxus sempervirens*). Pour l'obtenir, on épuise l'écorce de buis par

(1) Voyez : *Examen chimique des semences du croton tiglium*, par Brandes. (Archives de Brandes, t. IV, p. 173.)

(*Note du traducteur.*)

(2) Voyez : *Examen chimique de l'écorce du buis*, par Faure. (Journal de pharmacie, t. XVI, p. 428.)

(*Note du traducteur.*)

l'alcool, on évapore le liquide, on dissout l'extrait dans l'eau, et on précipite la dissolution en la faisant bouillir avec de la magnésie. On épuise le précipité par l'alcool, et on évapore la dissolution, qui laisse la buxine sous forme d'une masse brun foncé, translucide.

Il est difficile d'obtenir la buxine parfaitement blanche, même en la traitant par le charbon animal. Sa saveur est amère; elle excite des éternuments, ne se dissout point dans l'eau, est soluble dans l'alcool, et, en petite quantité, dans l'éther. Elle réagit comme les alcalis sur le papier de tournesol rougi, et forme avec les acides des sels neutres, qui sont plus amers que la base elle-même, et dont les dissolutions donnent, par les alcalis, des précipités blancs et gélatineux. Le sulfate buxique cristallise confusément.

Toutes les parties du buis renferment de la buxine, et l'écorce en donne près d'un pour cent.

Eupatorine.

Elle a été découverte par *Righini* dans l'*eupatorium cannabinum*. On l'extrait à l'aide de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, on la précipite par l'hydrate calcique, on expose le précipité à l'air, où l'excès de chaux se combine avec de l'acide carbonique; et on le fait digérer pendant trois jours avec de l'alcool, à la température de + 40° à 50°. Après l'évaporation de l'alcool, l'eupatorine reste sous forme d'une poudre blanche, d'une saveur particulière à la fois amère et piquante. Cette base est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool anhydre et dans l'éther. Exposée à l'action du feu, elle se boursoufle et se décompose. Elle forme avec l'acide sulfurique un sel qui cristallise en aiguilles à éclat soyeux.

Apirine (1).

Bizio croit avoir trouvé, dans les noix du *cocos lapidea*, une nouvelle base végétale, qu'il nomme *apirine* (de *à* privatif, et de

(1) Voyez : *Sur une substance nouvelle, nommée apirine*, par B. Bizio. (Journal de chimie médicale, oct. 1833, p. 495.)

(*Note du traducteur.*)

πῦρ, feu), parce que les solutions de ses sels se troublent par la chaleur. On l'obtient en épuisant les noix broyées par l'eau et l'acide chlorhydrique, précipitant la solution filtrée par l'ammoniaque, lavant et séchant le précipité. L'apirine est blanche, ressemble à de l'amidon, n'a ni odeur ni saveur, mais détermine après quelque temps un picotement sur la langue, ne réagit pas à la manière des alcalis, et se dissout dans 600 parties d'eau froide : cette solution se trouble par la chaleur, sans s'éclaircir de nouveau en refroidissant. Soumise à la distillation sèche, elle se carbonise sans entrer en fusion, et la fumée qu'elle exhale a une odeur de chanvre brûlé. On ne sait pas si elle est soluble dans l'alcool. Elle est très-soluble dans les acides; mais si la dissolution est saturée, une très-faible élévation de température suffit pour la troubler. *Bizio* dit que c'est le sel qui se précipite alors. Elle se combine sans décomposition avec l'acide nitrique, d'où on peut la précipiter à l'état intact. Le tartrate apirique dépose par la chaleur de petits cristaux tétraédriques. L'acétate, précipité par la chaleur, devient également cristallin lorsqu'on le lave avec de l'eau bouillante. L'eau froide le dissout sans en changer les propriétés. L'apirine est troublée par le sous-acétate plombique, mais non par le tannin.

Fagine.

Cette base a été retirée par *Zanon* des fênes, fruits du *fagus sylvatica*, *L.*; de là le nom de *fagine*. On dépouille les fênes de leurs enveloppes, et on les écrase; puis on les exprime pour en séparer l'huile, on réduit le tourteau en poudre, et on le fait bouillir avec de l'eau. La liqueur ressemble à une émulsion, à cause d'un reste d'huile. On la mêle avec de l'hydrate potassique, on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité, et on épuise le résidu par de l'alcool froid; après quoi on évapore la liqueur jusqu'à siccité. L'eau extrait du résidu la fagine, et se colore en jaune. Après l'évaporation de l'eau, elle reste sous forme d'une matière poisseuse d'un beau jaune, ayant une saveur douceâtre particulière, et une réaction alcaline. Sa solution aqueuse devient pâle par une addition d'ammoniaque ou de bicarbonates alcalins fixes. Avec l'acide sulfurique, elle donne un sel gris jaunâtre, cristallisant en prismes.

Hédérine.

Vandamme et *Chevallier* annoncent qu'ils ont trouvé dans les semences du lierre (*hedera helix, L.*) un nouvel alcaloïde qu'ils appellent *hédérine*. On l'obtient en épuisant les semences écrasées par de l'eau acidulée, et précipitant la liqueur acide par de l'hydrate calcique; après quoi on traite le précipité par l'alcool, on filtre la liqueur, et on chasse l'alcool par la distillation. L'hédérine a une saveur très-amère, comme la quinine. Voilà tout ce que nous en savons.

Nous parlerons de quelques autres principes réputés alcaloïdes à l'histoire des matières végétales d'où on les extrait.

En résumé, nous communiquerons ci-après le tableau de la composition des alcaloïdes analysés, dans l'ordre d'augmentation des atomes de carbone et d'hydrogène. Nous y ajouterons aussi, pour plus de commodité, les symboles des copules, en retranchant la formule de l'ammoniaque, qui est la même pour tous les symboles des alcaloïdes.

NOM DE L'ALCALOÏDE.		CARBONE et HYDROGÈNE.	ÉLÉMENTS RESTANTS.	SYMBOLE de la COPULE.
Rhodalline	$\cancel{N}H^3$	$C^6 H^{10}$	$C^2 N^2 S^2$	*rh*
Sinammine	»	$C^8 H^6$	N^2	*sin*
Théobromine	»	$C^9 H^4$	$N^4 O^2$	*thb*
Naphtidine	»	$C^{10} H^4$		*nd*
Nicotine	»	$C^{10} H^{10}$		*nic*
Bibromlinanine	»	$C^{12} H^4$	$\cancel{Br}^2$	$\cancel{Br}$ *li*
Nilanine	»	$C^{12} H^6$		*nil*
Chlornilanine	»	$C^{12} H^6$	$\cancel{Cl}$	$\cancel{Cl}$ *nil*
Bromnilanine	»	$C^{12} H^6$	$\cancel{Br}$	$\cancel{Br}$ *nil*
Nitrolinanine	»	$C^{12} H^6$	$O \ddot{\cancel{N}}$	*nini*
Aniline et Picoline	»	$C^{12} H^8$		*an, pic*
Thialdine	»	$C^{12} H^{20}$	S^4	*tld*
Sélénaldine	»	$C^{12} H^{20}$	Se^4	*sld*
Toluidine	»	$C^{14} H^{12}$		*tol*
Sinapoline	»	$C^{14} H^{18}$	$N^2 O^2$	*snp*
Théine	»	$C^{16} H^{14}$	$N^6 O^4$	*the*
Conéine	»	$C^{16} H^{24}$		*con*
Leucoline	»	$C^{18} H^{10}$		*lk*
Naphtalidine	»	$C^{20} H^{12}$		*nal*
Bichlorcinchonine	»	$C^{20} H^{14}$	$\cancel{Cl}^2 O$	$\cancel{Cl}$ *cin*
Bromcinchonine	»	$C^{20} H^{16}$	$\cancel{Br} O$	$\cancel{Br}$ *cin*
Cinchonine	»	$C^{20} H^{18}$	O	*cin*
Chinine	»	$C^{20} H^{18}$	O^2	*qu*
Aricine	»	$C^{20} H^{18}$	O^3	*ar*
Cotarnine	»	$C^{25} H^{20}$	O^6	*cot*
Thébaïne	»	$C^{25} H^{22}$	O^3	*thb*
Harmine	»	$C^{27} H^{18}$	$N^2 O^2$	*hmn*
Harmaline	»	$C^{27} H^{22}$	$N^2 O^2$	*hml*
Furfurine	»	$C^{30} H^{18}$	$N^2 O^6$	*fur*
Atropine	»	$C^{34} H^{40}$	O^6	*atr*
Codéine	»	$C^{35} H^{34}$	O^5	*cod*
Morphine et Bébirine	»	$C^{35} H^{34}$	O^6	*mph, be*
Chéline	»	$C^{36} H^{26}$	O^8	*chl*
Chélidonine	»	$C^{40} H^{34}$	$N^4 O^6$	*chd*
Picramine	»	$C^{42} H^{30}$	O^4	*pkr*
Berbérine	»	$C^{42} H^{30}$	O^9	*bbr*
Chlorostrychnine	»	$C^{44} H^{36}$	$N^2 \cancel{Cl}^3 O^4$	$\cancel{Cl}$ *str*
Strychnine	»	$C^{44} H^{42}$	$N^2 O^4$	*str*
Brucine	»	$C^{44} H^{44}$	$N^2 O^7$	*bru*
Lophine	»	$C^{46} H^{28}$	N^2	*lo*
Narcotine	»	$C^{46} H^{44}$	O^{14}	*nrc*
Jervine	»	$C^{60} H^{84}$	$N^2 O^5$	*jer*

PRINCIPES VÉGÉTAUX NEUTRES.

Les corps qui ne sont pas compris dans les deux divisions précédentes (acides et alcaloïdes) ont reçu la dénomination de *corps neutres*, bien que beaucoup d'entre eux aient une certaine tendance à se combiner avec les oxydes inorganiques, surtout avec ceux qui jouissent des propriétés basiques. Ainsi, par exemple, la plupart des résines sont électro-négatives au point de neutraliser les alcalis. Le sucre, l'amidon, la gomme, et en général beaucoup de composés qui sont réputés neutres, peuvent se combiner avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, sans qu'il y ait cependant de véritable neutralisation. Le mot *neutre* ne doit donc pas être pris ici dans son acception propre; il signifie que ces corps ne sont ni des acides ni des bases. On les appelle aussi *indifférents;* mais cette dénomination est moins exacte.

Les substances végétales neutres peuvent être, en grande partie, divisées en groupes naturels, semblables à la classification des êtres vivants en genres et en espèces. Exemples de ces groupes : sucre, amidon, gomme, huiles grasses, huiles volatiles, résines, matières colorantes, etc. Mais il existe aussi des matières végétales dont la classification est purement conventionnelle. De ce nombre sont une multitude de corps cristallisés ou amorphes, qui existent naturellement dans les plantes; il ne paraît pas impossible, quand ils seront mieux connus, de les réunir également en groupes. Nous devons aussi mentionner une multitude de produits de transformation qu'on ne rencontre qu'accidentellement dans les corps vivants, et qu'on peut aussi grouper en genres, comme, par exemple, les éthers.

Dans cette classification, d'ailleurs assez difficile, je me suis proposé de rendre la science plus intelligible, et d'aider en même temps la mémoire. On me jugera avec indulgence dans le cas où

je n'aurais pas réussi. Certainement la chimie organique n'est pas encore arrivée à la moitié de son développement, et pourtant, pendant les deux siècles où l'on s'en est occupé, les matériaux se sont prodigieusement accumulés.

Après les acides et les alcalis végétaux vient une classe de corps réellement neutres, constitués par des acides, unis à des oxydes organiques, fonctionnant comme des bases, et qu'on n'est pas encore parvenu à isoler. Ces composés ressemblent donc, par leur constitution, aux sels; mais ils en diffèrent complétement par leurs propriétés.

Pour cette classe si nombreuse de corps organiques, je proposerai la dénomination générale de *halide*, de ἅλς, sel, et εἶδος, forme, pour désigner leur analogie de composition avec les sels.

HALIDES.

A la classe des halides appartiennent les huiles grasses, les graisses végétales et animales, les différentes espèces d'éther, résultant de l'action des acides sur l'alcool, sur l'esprit de bois, sur l'huile de pomme de terre et l'acétone; enfin, il faut y comprendre les produits neutres, dus à la combinaison de l'acide nitrique ou nitreux avec un oxyde organique, servant de radical : la présence de l'acide est décelée par l'explosion, pendant laquelle il se dégage du gaz oxyde nitrique, à l'aide de la chaleur.

On n'a pas encore obtenu des combinaisons semblables avec les autres acides; mais cela tient sans doute à ce qu'ils ne détruisent pas aussi facilement les matières organiques, en les transformant en oxydes susceptibles de se combiner avec l'acide.

Si l'on classe les alcalis comme les sels, l'oxyde basique déterminera le genre, et l'acide l'espèce. Cependant, dans les halides formés par l'acide nitrique ou l'acide nitreux, les bases peuvent être très-différentes; et comme elles ne forment pas de composés analogues avec les autres acides, le genre sera, au contraire, indiqué par l'acide et l'espèce par la base, comme cela arrive pour quelques sels inorganiques.

Les halides s'accordent entre eux sur ce point, qu'ils ne sont pas affectés de la même manière que les sels par des bases fortes;

les hydrates alcalins s'emparent, il est vrai, de l'acide; mais cette action est très-lente, et s'effectue rarement sans le secours de la chaleur. La décomposition ressemble plutôt à une transformation: l'oxyde basique, au lieu de se séparer, soit isolément, soit à l'état d'hydrate, se combine avec les éléments de l'eau; il se forme ainsi un corps différent, qui ne possède plus les propriétés d'une base. Cette assimilation des éléments de l'eau de la part d'un corps organique est une opération fort importante dans les phénomènes des êtres vivants.

L'analyse démontre que le corps qui s'obtient pendant la décomposition des halides par des bases fortes, est différent de celui contenu dans l'halide. En additionnant le poids du corps séparé à celui de l'acide à l'état anhydre, on obtient une somme plus forte que le poids de l'halide employé pour l'analyse. En déterminant la composition de l'halide d'après ses éléments, et calculant son poids atomique d'après celui de l'acide, on obtient la composition et le poids atomique de l'oxyde basique, déduction faite des éléments et du poids atomique de l'acide contenu dans l'halide. La composition et le poids atomique de ces oxydes basiques sont donc connus, bien que nous ne puissions les préparer, ni isolément, ni à l'état d'hydrates. En analysant le produit formé pendant la séparation de la base, on trouve quelle est la quantité d'hydrogène et d'oxygène absorbée, résultat qui s'accorde constamment avec l'augmentation de poids obtenue par l'analyse de l'halide décomposé par un alcali. Dans le cas le plus commun, 1 atome d'oxybase prend les éléments de 1 atome d'eau; mais nous avons aussi un exemple, dans lequel 2 atomes d'oxybase s'unissent aux éléments de 3 atomes d'eau, pour former 1 atome du nouveau produit; et cela a lieu avec la base des huiles grasses, avec l'oxyde lipylique.

La cause de la difficulté avec laquelle les alcalis s'approprient les acides des halides, réside sans doute dans la manière particulière dont les éléments de l'acide et de la base sont groupés dans les halides. En chimie minérale, les trithionates et tétrathionates nous offrent un fait analogue: mêlés avec des acides forts, ils ne cèdent la base qu'au bout de quelques moments, en se décomposant en acide sulfureux et en soufre.

PREMIÈRE CLASSE D'HALIDES.

Matières grasses.

A. *Combinaisons de l'oxyde lipylique avec les acides.*

Les combinaisons dont il sera ici question sont les huiles et les matières grasses, tant végétales qu'animales, à l'exception du blanc de baleine (*sperma ceti*) et des cires, qui ont pour bases d'autres oxydes.

Le mode de composition des huiles et des matières grasses fut découvert par *Chevreul.*

Depuis les temps les plus reculés, on connaissait la préparation des savons. *Pline l'Ancien* en fait mention sous le nom de *sapo*, que l'on fait dériver de l'ancien mot germanique *säpe,* savon. Au rapport de *Gallien,* c'est des Gaulois que les Romains apprirent à le faire; et les Germains préparaient du savon de meilleure qualité que celui des Gaulois. A l'époque où les chimistes commencèrent à s'occuper de ce sujet, il était généralement admis que les savons étaient simplement une combinaison d'huile et d'alcali. *Berthollet* regarda les huiles ou les graisses comme des corps acides, susceptibles de s'unir aux bases. *Scheele*, en préparant de l'emplâtre diapalme, qu'on obtient en combinant des huiles grasses avec de l'oxyde plombique et addition d'un peu d'eau, reconnut qu'il se formait une matière sucrée, particulière, qu'il appela *principium dulce oleorum,* c'est-à-dire, principe doux des huiles. Mais tout ce qu'on savait sur cette matière était le résultat d'observations faites accidentellement, et entremêlées de simples suppositions. Enfin, la formation du principe doux des huiles resta inexpliquée jusqu'à l'époque où *Chevreul* fixa son attention sur ce sujet.

Il trouva qu'en dissolvant du savon dans beaucoup d'eau, on obtient une liqueur trouble qui donne, par l'agitation, une multitude d'écailles micacées, extrêmement fines, douées d'un grand éclat au soleil. Il recueillit ces écailles, et les dessécha sur du papier à filtre: elles formèrent une croûte compacte, d'un grand

éclat nacré. C'est pourquoi il appela ce corps *margarine*, du latin *margarita*, perle. En faisant bouillir la margarine avec de l'acide chlorhydrique, il se sépara à la surface de la liqueur une huile grasse, qui se prit, par le refroidissement, en une matière cristalline, et, après l'évaporation de la liqueur filtrée, il trouva du chlorure sodique. La matière grasse solide, dépouillée par le lavage de toute trace d'acide chlorhydrique, conservait cependant la faculté de rougir le papier de tournesol, et se comportait comme un acide propre à se combiner avec les bases : il lui donna le nom d'*acide margarique*. C'est ainsi que *Chevreul* commença, en 1813, une série de recherches sur les produits de la saponification, qu'il continua avec persévérance pendant dix ans ; ces recherches surpassèrent en exactitude et en richesse de résultats tous les travaux de chimie organique alors connus. Il parvint ainsi à découvrir au moins neuf acides nouveaux qui, neutralisant un oxyde organique, constituent les différentes huiles et matières grasses des animaux et des végétaux, et il réussit, plus ou moins complétement, à les séparer.

En traitant ces matières grasses par un alcali, et enlevant ensuite ce dernier par un acide puissant, comme l'acide sulfurique, il trouva que la liqueur contenait, outre le sulfate alcalin, constamment le principe doux des huiles, qui devint aussi un objet de ses recherches.

Il tira de ces faits la conclusion que les huiles sont des combinaisons formées par des acides gras particuliers, neutralisés par un oxyde organique; que chaque huile ou matière grasse était un mélange de deux ou de plusieurs de ces combinaisons, et que la différence entre ces matières était fondée, soit sur la différence même des acides gras, soit sur l'inégalité des proportions dans le mélange de ces combinaisons neutres.

Quatre des acides gras qu'il avait découverts, bien qu'ils fussent volatils à une température élevée, ne l'étaient cependant pas assez pour être distillés avec de l'eau ; il leur donna les noms d'*acide margarique*, d'*acide stéarique*, d'*acide oléique* et d'*acide cétique*. Les cinq autres pouvaient être distillés avec l'eau ; ils reçurent la dénomination générale d'*acides gras volatils*, et les noms particuliers d'*acide butyrique*, d'*acide phocénique*, d'*acide capronique*, d'*acide caprique* et d'*acide hircique*.

Traitées par un alcali, toutes les matières grasses examinées, li-

quides ou solides, donnèrent, à l'exception du blanc de baleine, le principe doux des huiles, qu'il appela *glycérine* (de γλυκύς, doux). Le blanc de baleine donna, par le même traitement, un corps gras particulier, insoluble dans l'eau, et qu'il nomma *éthal*. Les combinaisons neutres des acides gras avec l'oxyde organique, et qui sont solides à la température ordinaire, il les appela *stéarine* (de στέαρ, graisse), tandis que les autres, qui restent liquides à la température ordinaire, reçurent le nom d'*élaïne* (de ἔλαιον, huile).

La route fut ainsi tracée pour arriver à une connaissance exacte des corps gras. C'est en 1823 que *Chevreul* publia ses *Recherches sur les corps gras;* et, depuis cette époque, le nombre des acides retirés des corps gras a plus que quadruplé.

Chevreul analysa, avec toute la précision alors possible, les corps qu'il avait découverts, et il en détermina le poids atomique. Il réussit ainsi pour quelques-uns d'entre eux, mais pas tout à fait pour les autres. Les résultats directs de ces analyses furent en général exacts. Mais, à l'époque où ces analyses étaient faites, on admettait, pour poids atomique du carbone, 76,462, au lieu de 75,12; et comme le carbone de ces corps dépassait, le plus souvent, 76,5 pour cent, l'analyse donnait nécessairement au moins $1\frac{1}{3}$ pour cent de carbone de trop, et cette erreur devait aussi influer sur le résultat du calcul : la quantité d'hydrogène était portée trop haut, et la quantité d'oxygène, déterminée par la perte, était portée trop bas.

En déterminant la quantité d'acides gras et de glycérine qu'on obtient par la saponification d'une huile ou matière grasse, on trouve que cette quantité dépasse de $4\frac{1}{2}$ à $5\frac{1}{2}$ pour cent le poids de l'huile ou matière grasse employée. *Chevreul* expliqua cette circonstance, en admettant que l'acide ainsi que la glycérine, même complétement secs, étaient chimiquement combinés avec de l'eau non éliminable, et qui est la cause de l'excès de poids indiqué. Cette explication s'est trouvée, en effet, confirmée. Mais *Chevreul* admettait, de plus, que la glycérine était, comme telle, contenue dans la matière ou l'huile grasse, et que si elle ne se combinait pas avec l'acide, c'est que la glycérine ainsi que l'acide avaient plus d'affinité pour l'eau, que l'un pour l'autre. A l'époque où cette explication fut donnée, on ignorait encore qu'une oxybase organique, au moment où elle est en contact avec l'eau, peut se

changer en un autre corps. On entreprit beaucoup d'expériences pour analyser des espèces de stéarine et d'élaïne pures, et pour trouver, dans les résultats, le rapport des atomes que présuppose 1 atome de glycérine anhydre, uni à 1 atome d'acide gras; mais tout fut en vain. Enfin, *Stenhouse* trouva, par l'analyse de la stéarine de l'huile de palme, qu'en soustrayant au résultat analytique 1 atome d'acide palmistéarique, il restait $C^3 H^4 O$, qu'il déclara représenter la vraie composition de la glycérine. Après que les analyses de plusieurs espèces de stéarine eurent fourni le même résultat, j'essayai d'établir que le composé $C^3 H^4 O$ n'est pas de la glycérine, mais l'oxybase saturant les acides gras dans les huiles et les matières grasses, et qu'il se transforme en glycérine dès qu'à l'état de liberté il se trouve en contact avec l'eau : 2 atomes de $C^3 H^4 O$ se combinent avec les éléments de 3 atomes d'eau pour former 1 atome de glycérine. J'ai proposé pour l'oxybase le nom d'*oxyde lipylique*, de λίπος, graisse.

Les huiles du règne végétal sont des mélanges de la matière grasse solide, la stéarine, avec la matière grasse liquide, l'élaïne: celle-ci tient la stéarine en dissolution. Mais, à une température basse, elle ne peut plus dissoudre la même quantité ; c'est pourquoi, par un refroidissement lent et modéré, la stéarine se dépose en grains, et, par un refroidissement plus considérable, tout se prend en masse. Quand on refroidit les huiles brusquement, jusqu'à la température où la stéarine se déposerait en grains par un refroidissement lent, elles se prennent souvent en une masse molle, à demi liquide. Quelques huiles végétales renferment une si grande quantité de stéarine, qu'elles restent solides à la température ordinaire de l'air : la proportion d'élaïne qu'elles renferment est trop petite pour les rendre liquides. Plusieurs de ces stéarines végétales contiennent des acides gras solides particuliers ; mais la plupart des huiles végétales, ainsi que la plupart des huiles demi-liquides et les graisses animales, ont l'oxyde lipylique combiné avec l'acide margarique et avec un acide gras liquide qui, dans les huiles non siccatives, est différent de celui des huiles siccatives. Ces acides gras sont les plus répandus. La graisse animale solide, le suif, renferme, en outre, un troisième acide gras, l'acide stéarique, beaucoup moins fusible que l'acide margarique. Jusqu'à présent on ne l'a trouvé que dans un seul produit végétal, l'huile de cacao solide.

Nous allons d'abord parler des acides gras connus jusqu'à présent. Nous décrirons ensuite l'oxyde lipylique et ses combinaisons.

A. ACIDES GRAS, NON SUSCEPTIBLES DE SE VOLATILISER PAR LA DISTILLATION AVEC L'EAU.

ACIDE MARGARIQUE (*Acidum margaricum*) (1).

Cet acide est le plus généralement répandu parmi les acides gras solides. Il existe, accompagné d'un acide gras liquide, dans les huiles tant siccatives que non siccatives, et dans la graisse des animaux. Pour le retirer d'une huile végétale ou d'une graisse animale, dans laquelle il n'y ait pas en même temps d'acide stéarique, on commence d'abord par séparer, aussi bien que possible, l'élaïne par le refroidissement de l'huile ou de la graisse. On exprime bien l'élaïne, et on fait bouillir la matière grasse solide avec une lessive de potasse caustique (contenant une partie de potasse pour cinq parties de graisse employée), jusqu'à dissolution complète. On étend ensuite la masse avec un peu plus d'eau, et on y

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur les corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis*, par Chevreul. (1er Mémoire : Annales de chimie, t. LXXXIII, p. 225. — 2e Mémoire : *ibid.*, t. XCIV, p. 81. — 3e Mémoire : *ibid.*, t. XCIV, p. 113. — 4e Mémoire : *ibid.*, t. XCIV, p. 225. — 5e Mémoire : *ibid.*, t. XCV, p. 5. — 6e Mémoire : *ibid.*, nouvelle série, t. II, p. 339. — 7e Mémoire : *ibid.*, nouvelle série, t. VII, p. 155.)

Sur les corps gras, par Pelouze et Liebig. (L'Institut, 4e année, n° 78.)

Action de l'acide sulfurique sur les huiles, par Ed. Frémy. (Annales de chimie, t. LXV, p. 113.)

Sur la composition de l'acide margarique, par J. Liebig. (Annales de Liebig, t. XXXIII, p. 1.)

Sur l'acide margarique, par Varrentrapp. (Annales de Liebig, t. XXXV, p. 65.)

Action de l'acide nitrique sur les acides gras, par C. Bromeis. (Annales de Liebig, t. XXXVII, p. 292.)

Mémoire sur la production d'un nouvel amide obtenu par l'action de l'ammoniaque sur l'huile et la graisse, par G. Boullay. (Journal de pharmacie, nouvelle série, t. V, p. 329.)

(*Note du traducteur.*)

ajoute une solution de chlorure sodique, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus rien. Il se produit ainsi du margarate sodique, qui est insoluble dans une solution de chlorure sodique. On sépare la liqueur du savon solide, on redissout ce dernier dans l'eau, on le sépare de nouveau par le sel marin, on l'exprime pour le débarrasser de l'eau mère, on le dessèche fortement au bain-marie, on le broie, et on le fait macérer, pendant 24 heures, à + 15 ou 16°, dans le double de son poids d'alcool : celui-ci enlève les dernières traces de soude, de chlorure sodique et de glycérine. Après le lavage à l'alcool, il reste du margarate sodique, qui n'est pas tout à fait exempt d'oléate sodique. *Chevreul* le fit dissoudre dans 200 fois son poids d'alcool bouillant, et le laissa déposer par le refroidissement. Il répéta cette cristallisation plusieurs fois, jusqu'à ce que le sel, décomposé par de l'acide chlorhydrique, donna, à + 70°, un acide qui se solidifiait à + 60°.

Mais on peut singulièrement abréger cette méthode, en employant directement du savon de Marseille (préparé avec de l'huile d'olive), ne contenant pas d'acide stéarique qui rendrait l'opération plus difficile. On dissout ce savon dans de l'eau bouillante, et on précipite la solution par du chlorure calcique. Le précipité est un mélange de margarate et d'oléate calciques. Après un lavage et une dessiccation convenables, on le broie, et on le traite à plusieurs reprises par de l'éther froid, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. L'éther dissout l'oléate calcique, et le laisse après la distillation. La partie insoluble dans l'éther, c'est le margarate calcique : on le décompose par de l'acide chlorhydrique en excès, et on chauffe le mélange au-dessus de + 60° : l'acide margarique fond, et vient nager à la surface. Après le refroidissement, on le retire de la liqueur, on le lave à l'eau froide et on le fond à plusieurs reprises avec de l'eau, pour en éloigner complétement l'acide chlorhydrique et le chlorure calcique.

On peut aussi précipiter la solution, contenant en mélange le margarate et l'oléate alcalins, par un sel plombique. En épuisant le précipité, lavé et desséché, par l'éther, on enlève l'oléate plombique, et, par un mélange bouillant d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré, on enlève le margarate plombique : il reste du chlorure plombique, pendant que l'acide margarique se dissout dans l'alcool bouillant, qui, aussitôt après la filtration, dépose l'acide margarique en cristaux. On lave les cristaux à l'eau, pour enlever

l'alcool et l'acide chlorhydrique. On peut aussi mêler la solution alcoolique bouillante avec de l'eau chaude, et éliminer ensuite l'alcool par la distillation : l'acide margarique se réunit, à l'état liquide, sur l'eau qu'en a extraite l'acide chlorhydrique.

La méthode la plus sûre de préparer l'acide margarique pur, facilement et en abondance, consiste à soumettre à la distillation un mélange d'acide margarique et d'acide stéarique, mélange qui sert à la fabrication des bougies dites stéariques. On peut pour cela employer des bougies, préalablement débarrassées de leurs mèches par la fusion. L'acide stéarique se change, par la distillation sèche, en une huile volatile et en acide margarique. Ce dernier s'altère peu par la distillation. S'il y a encore une trace d'acide oléique, elle est complétement décomposée par là. Le produit de la distillation est un mélange d'acide margarique et d'huiles volatiles qu'on peut enlever par la distillation avec l'eau. L'acide margarique qui reste, on le dissout dans une solution bouillante de carbonate potassique ou sodique, on fait bouillir la solution jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus d'odeur d'huiles volatiles, et on la décompose par de l'acide chlorhydrique en faible excès : l'acide margarique se dépose ; on le fond, et on le lave d'après le procédé indiqué.

L'acide margarique ainsi obtenu forme une masse incolore, insipide, inodore, et à cassure cristalline. Par le refroidissement brusque d'une solution alcoolique bouillante, il se dépose en lamelles ou écailles brillantes. Par un refroidissement très-lent, il cristallise en un tissu entrelacé de fines aiguilles, d'un faible éclat. Il fond à + 60°, et prend, par le refroidissement, une texture cristalline. On n'a pas déterminé son point d'ébullition. Ce point est élevé ; l'acide distille sans altération à l'abri du contact de l'air. Dans le cas contraire, il devient jaunâtre, et il reste un peu de charbon dans la cornue. Il est peu ou point soluble dans l'eau ; on l'y dit tout à fait insoluble. Il est très-soluble dans l'alcool anhydre ; sa solubilité diminue à mesure que l'alcool s'étend d'eau. L'alcool hydraté est donc plus propre à la cristallisation de cet acide, parce que celui-ci se dépose complétement par le refroidissement de la liqueur. Il se dissout facilement dans l'éther, et reste, après l'évaporation, à l'état cristallin.

L'acide margarique ne peut pas être obtenu à l'état d'hydrate. Il exerce, surtout en dissolution dans l'alcool, une forte réaction

alcaline sur le papier de tournesol humide. Ce n'est pas un acide très-puissant ; à froid, il ne décompose les carbonates alcalins qu'au point de former un mélange de bicarbonate et de bimargarate ; mais à chaud, il expulse l'acide carbonique de manière à former un margarate alcalin neutre.

La composition de l'acide margarique fut déterminée par *Chevreul ;* les résultats qu'il obtint étaient exacts : seulement il y avait des erreurs dans le calcul des atomes, d'après les raisons ci-dessus indiquées. *Varrentrapp* trouva le rapport exact des atomes, et cette donnée fut confirmée par *Bromeis* et *Gottlieb.* Ils analysèrent non-seulement l'acide hydraté, mais encore le margarate argentique anhydre et sa combinaison éthylique. Il se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	34	78,204	34	75,602
Hydrogène.....	66	12,610	68	12,560
Oxygène.....	3	9,186	4	11,838

Poids atomique : 3265,92. Formule : $C^{34} H^{66} O^{3} = \overline{M}gr$. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + \overline{M}gr$; il a pour poids atomique 3378,40, et renferme 3,329 pour cent d'eau.

La plupart des acides gras ont cela de remarquable, qu'à l'état d'hydrates ils contiennent un nombre égal d'équivalents de carbone et d'hydrogène, de sorte qu'à l'état anhydre le nombre des équivalents de carbone ne dépasse que de 1 celui des équivalents d'hydrogène. D'ailleurs, ces nombres sont si élevés, qu'on pourrait difficilement en construire un radical organique. Ils paraissent donc renfermer des copules de carbone et d'hydrogène, qui s'ajoutent au radical proprement dit.

Margarates. L'acide margarique donne, avec les bases minérales, des sels particuliers, qu'on peut considérer comme type des sels à acides gras. Il n'y a de soluble dans l'eau que les margarates alcalins, et cette solution est un peu visqueuse, de façon qu'en la remuant il se forme des bulles d'air emprisonné par une pellicule de la liqueur, qui restent longtemps sans crever ; enfin, le tout peut être transformé en une masse d'écume. C'est sur cette propriété que repose ce jeu d'enfants qui consiste à produire, en

soufflant dans un tuyau, des bulles de savon qui se détachent nettement, et voltigent dans l'air. Les margarates alcalins neutres ont une réaction alcaline sur le papier de tournesol. L'acide margarique et les acides gras, en général, ont une si grande tendance à former des bisels, qu'il suffit d'étendre de beaucoup d'eau la solution des sels neutres, pour précipiter le bimargarate en écailles brillantes : la liqueur, contenant un peu d'alcali libre, tient en dissolution une très-petite quantité de sel neutre. C'est sur cette circonstance que repose l'usage du savon dans le blanchîment : le savon est un composé neutre de potasse et de soude avec des acides gras ; pendant le lavage, la soude devient en partie libre dans la liqueur, de manière à servir de dissolvant aux saletés du linge. D'un côté, parmi ces dernières il y en a qui font l'office d'un acide faible, de sorte qu'il se produit une plus grande quantité encore de bisel ; d'un autre côté, la partie non détruite des sels neutres sert de dissolvant aux corps gras.

Les margarates alcalins neutres sont solubles dans l'eau pure, surtout si elle est chaude ; cette solution se prend en gelée par le refroidissement. Ils sont solubles dans l'alcool, mais bien plus à chaud qu'à froid : ils cristallisent par le refroidissement d'une solution alcoolique bouillante. Ils sont presque insolubles dans l'éther.

Avec les terres et les oxydes métalliques, l'acide margarique forme des sels insolubles dans l'eau et dans l'éther. Beaucoup d'entre eux sont solubles dans l'alcool.

Les margarates sont assez fusibles, et se décomposent, à une chaleur plus forte, en donnant des huiles volatiles et un résidu charbonneux qui renferme la base, soit libre, soit réduite, ou à l'état de carbonate.

Margarates potassiques. a. Sel neutre, $\dot{K}\,\overline{M}gr$. On l'obtient en dissolvant l'acide dans 10 fois son poids d'eau bouillante, rendue alcaline par une quantité de potasse égale à celle de l'acide. Le sel se dépose, par le refroidissement, en grains qui sont plus mous que ceux de stéarate. Dissous dans l'alcool bouillant, il cristallise, par le refroidissement, en paillettes douées d'un faible éclat nacré, que le sel perd bientôt, même au milieu de la dissolution alcoolique. Si l'on verse sur le margarate potassique 10 fois son poids d'eau, il se gonfle et forme une gelée

translucide, qui devient limpide quand on la chauffe jusqu'à + 70°; refroidie jusqu'à + 60°, elle commence à former des filets troubles qui vont en augmentant, jusqu'à ce que le liquide, arrivé à + 15°, ait repris l'état de gelée. Une plus grande quantité d'eau transforme ce sel en bimargarate. A la température de + 10°, 100 parties d'alcool peuvent tenir en dissolution 1,21 partie de margarate. Si l'on fait bouillir 10 parties d'alcool de 0,821 avec 1 partie de ce sel, celui-ci se dissout; à + 43°, la dissolution se prend en masse; à + 40°, celle-ci est si solide, que le vase qui la contient peut être renversé sans qu'il s'en écoule rien; à + 38°, elle est parfaitement transparente. L'éther ne dissout pas le margarate potassique, mais lui enlève un peu d'acide margarique.

On n'a pas examiné quelle est ici l'influence de la formation d'un soussel potassique. La précipitation du sel neutre par l'eau, pendant laquelle il se produit du bisel, ne rend pas tout à fait invraisemblable l'existence de soussels alcalins. Il serait intéressant de rechercher jusqu'où s'étend la faculté de l'éther à enlever de l'acide margarique au sel potassique, ou si cette action n'a lieu que dans de faibles mélanges de bisel. L'observation de *Chevreul*, savoir, que la solution alcoolique du sel neutre a une faible réaction acide, paraît indiquer quelque chose d'analogue. En étendant la solution alcoolique d'eau, la réaction devient alcaline. Nous y reviendrons à propos du stéarate potassique. Dans un air saturé à la température de 12°, 10 parties de ce sel absorbent 10,5 d'eau sans devenir liquides.

b. Bimargarate potassique, $\dot{K}\,\overline{M}gr + \dot{H}\,\overline{M}gr$. On l'extrait d'un savon potassique en décomposant le sel neutre par l'eau; il affecte la forme de paillettes nacrées, moins brillantes que celles du stéarate. L'eau bouillante lui enlève un peu de potasse. 100 parties d'alcool de 0,834 dissolvent à 67°, 31,37 parties de bimargarate, mais ne retiennent, à 20°, que 0,31 partie. Si l'on mêle la dissolution alcoolique chaude avec une grande quantité d'eau, il se précipite un margarate avec un plus grand excès d'acide.

Margarate sodique. a. Sel neutre, $\dot{N}a\,\overline{M}gr$. On l'obtient comme le sel potassique. Il cristallise d'une dissolution alcoolique chaude en petites paillettes demi-transparentes. Sa saveur, qui ne devient sensible qu'après quelques instants, est légèrement alcaline;

chauffé, il entre en fusion. L'eau froide agit peu sur ce sel, même quand on le laisse pendant plusieurs jours en contact avec 600 fois son poids d'eau. Il se dissout complétement dans 10 parties d'eau à + 80°. A + 57° la dissolution se trouble, et à + 54° elle se prend en une gelée blanche. Les phénomènes sont les mêmes quand on emploie 100 parties d'eau. L'eau peut être exprimée de la masse figée, qui consiste en un mélange de sel neutre avec un peu de sel acide. Mais si l'on mêle la dissolution bouillante avec beaucoup d'eau froide, le sel est décomposé, et il se dépose du bimargarate. 20 parties d'alcool bouillant dissolvent 1 partie de sel neutre; à + 72° la dissolution se trouble, à + 62° elle commence à se figer, à + 58° elle est tout à fait solide, et se présente sous forme d'une masse gélatineuse sans donner des cristaux, qui ne se forment que quand on laisse refroidir une dissolution beaucoup plus étendue. A la température de + 10°, 100 parties d'alcool ne retiennent en dissolution que 0,38 partie de margarate sec. 100 parties d'éther enlèvent 0,17 d'acide margarique. Abandonné à lui-même dans un air saturé d'humidité, le margarate sodique absorbe tout au plus 12 à 14° pour 100 d'humidité.

b. Bimargarate sodique, $\dot{N}a\,\overline{M}gr + \dot{H}\,\overline{M}gr$. Il s'obtient comme le sel potassique. Il cristallise en paillettes fines, d'un éclat nacré; il fond facilement, il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Cette solution rougit le papier de tournesol; par le mélange avec l'eau, il se précipite un sursel sodique, et la liqueur présente une réaction alcaline.

Margarates ammoniques. a. Sel neutre, $\dot{A}m\,\overline{M}gr$. On l'obtient en traitant l'acide margarique cristallisé par de l'ammoniaque caustique, bouchant le flacon, et l'abandonnant au repos pendant 24 à 48 heures. L'acide se combine avec l'oxyde ammonique, sans que les écailles cristallines s'altèrent visiblement, et l'ammoniaque liquide qui les entoure ne dissout pas une trace de sel. On exprime le sel parfaitement, et on peut, à l'état sec, le conserver dans un flacon bien bouché. Quand on en dissout une petite partie, à chaud, dans de l'ammoniaque caustique faible, il cristallise, par le refroidissement, en paillettes nacrées. La solution saturée à chaud se prend en gelée par le refroidissement, comme cela arrive pour les sels potassiques et sodiques.

Quand on introduit de l'acide margarique cristallisé dans une cornue de verre, et qu'on y fait passer, après l'avoir humecté d'alcool, un courant de gaz ammoniac sec, celui-ci est absorbé jusqu'à production du sel neutre. En chauffant ensuite doucement la cornue, pendant qu'on continue à y faire arriver le courant de gaz ammoniac, l'alcool s'évapore et le sel fond. Il se sublime à une température plus élevée ; il se dégage de l'eau ; et comme le sel, par suite de sa préparation, ne peut pas contenir plus d'eau qu'il n'en faut pour la transformation de l'ammoniaque en oxyde ammonique, le sublimé ne pourra pas être un sel non altéré. On ne l'a pas examiné de plus près ; mais il est évident que c'est une amide de l'acide margarique, combinaison sur laquelle nous reviendrons plus bas.

b. Bisel, $\dot{A}m\,\overline{M}gr + \dot{H}\,\overline{M}gr$. Il se produit, par la dessiccation, du sel neutre à l'air : il s'évapore de l'ammoniaque, et le bisel reste sous forme d'une masse inodore, grasse au toucher, qui, au contact de la potasse ou de la chaux, développe de l'ammoniaque. On l'obtient cristallisé en versant la solution ammoniacale chaude, étendue, du sel neutre dans une grande quantité d'eau bouillante : par le refroidissement, il se dépose en paillettes nacrées. On l'obtient aussi en agitant le sel neutre avec de l'eau froide : il constitue les paillettes extrêmement fines, brillantes, qui se forment quand on étend les sels potassique ou sodique de beaucoup d'eau. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante.

Les *margarates terreux et métalliques* sont insolubles dans l'eau, et se précipitent quand on mêle une solution chaude de margarate alcalin neutre avec une solution chaude, pas trop étendue, d'un sel terreux ou métallique. Les bimargarates s'obtiennent quand on mêle la solution du margarate alcalin neutre avec une solution bouillante, très-étendue, d'un sel terreux ou métallique en excès, et additionnée de 1 atome d'acide libre pour 1 atome de sel. Les sels métalliques colorés, comme les sels cuivriques, niccoliques, cobaltiques, ferriques, communiquent au margarate leur couleur ordinaire, mais un peu plus pâle, ce qui est plus marqué pour les bisels que pour les sels neutres. La plupart des sels neutres se dissolvent dans l'alcool bouillant, quoique en général peu abondamment, et se déposent, par le refroidissement, en écailles fines. Les bisels sont en général plus solubles dans l'alcool que les sels

neutres. L'éther ne dissout pas les margarates terreux et métalliques ; mais, en enlevant aux bisels un excès d'acide, il les change en sels neutres. *Chevreul* n'a étudié plus particulièrement qu'un seul de ces sels, savoir :

Le *margarate plombique. a. Sel neutre,* $\dot{P}b\,\overline{M}gr$. Pour l'obtenir, on fait fondre 100 parties d'acide avec 42 parties d'oxyde plombique ; la dissolution de l'oxyde s'opère facilement, et la combinaison coule comme une huile. Figée, elle se présente à l'état de masse grise, facile à réduire en poudre. Son point de fusion est à 172°. L'alcool bouillant en dissout environ 3 pour 100 de son poids, quand on tient le sel sous forme pulvérulente en suspension dans l'alcool. La partie qui reste au fond s'agglomère, et dans cet état elle ne se dissout point ou que peu. L'éther en dissout, à la température de l'ébullition, $\frac{1}{100}$ de son poids. L'huile de térébenthine et celle de pétrole bouillantes le dissolvent en toutes proportions, et deviennent gélatineuses par le refroidissement. Lorsqu'on précipite un margarate par l'acétate plombique, le sel neutre se précipite à l'état aqueux ; ce sel se fond déjà à la température de + 75 à 80°, et par conséquent plus facilement que le sel obtenu par la voie sèche.

b. Le *sel acide*, $\dot{P}b\,\overline{M}gr + \dot{H}\,\overline{M}gr$, s'obtient en faisant fondre un mélange de 100 parties d'acide et de 21 parties d'oxyde plombique, circonstance dans laquelle l'acide n'abandonne que la moitié de son eau. Le sel fondu est transparent, jaunâtre, blanc après la solidification, et facile à réduire en poudre. Il fond entre + 75° et 81°. A la température de l'ébullition, 20 à 30 parties d'alcool de 0,823 dissolvent le sel en poudre ; pendant le refroidissement il se dépose du sel neutre, et la moitié de l'acide du sel dissous reste sans aucune trace d'oxyde plombique dans la dissolution. L'éther n'en dissout pas beaucoup plus de $\frac{1}{100}$ de son poids, même à l'aide de l'ébullition. L'huile de térébenthine et celle de pétrole bouillantes dissolvent ce sel en toutes proportions, et donnent, par le refroidissement, un dépôt de sel neutre.

Le *margarate sous-plombique* ne peut être obtenu par voie sèche, sans doute parce qu'il ne peut exister sans eau de combinaison. On le prépare en décomposant un margarate neutre par le sous-acétate plombique. Ce sel se présente sous forme d'une masse blanche, cassante, facile à réduire en poudre : fondu par l'action de la cha-

leur, il abandonne beaucoup d'eau, devient transparent, se fond, et se réduit en morceaux après s'être figé. Il se ramollit à la température de 100°, mais n'entre en fusion qu'à 120°. L'alcool n'en dissout que peu. L'essence de térébenthine et l'huile de pétrole le dissolvent à chaud, et deviennent gélatineuses par le refroidissement. Les dissolutions réagissent à la manière des alcalis.

Suivant *Varrentrapp*, le précipité obtenu en traitant le margarate potassique par le sous-acétate plombique, quand on le laisse longtemps en contact avec ce sel dans la liqueur, se combine avec le sous-acétate plombique pour former un sel double, qui ne fond plus, et se compose de $\dot{P}b^5\overline{M}gr^2 + \dot{P}b^3\overline{A}c$.

Transformations de l'acide margarique. 1. *Action des corps halogènes.* Le *chlore* et le *brôme*, qu'on fait arriver sur de l'acide margarique fondu, se substituent à l'hydrogène : il se dégage un hydracide, pendant qu'il se forme de l'acide margarique chloré ou bromé, qui a conservé sa propriété d'acide, mais qui n'a pas été autrement étudié.

2. *Action de l'acide sulfurique concentré.* L'acide margarique se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans noircir. L'eau l'en sépare, mais altéré : nous y reviendrons plus bas. Il ne reste pas d'acide sulfurique copulé dans la liqueur.

Frémy a étudié la manière dont l'acide sulfurique se comporte avec l'acide margarique combiné avec l'oxyde lipylique et mêlé avec de l'oléate lipylique, combinaisons dans lesquelles les acides sont à l'état anhydre.

On mêle 2 parties d'huile d'olives avec 1 partie d'acide concentré, qu'on ajoute goutte à goutte en agitant constamment le mélange. Dès que la masse commence à s'échauffer, on interrompt l'addition de l'acide, on refroidit le mélange, et on reprend l'addition de l'acide, parce que l'acide et l'huile se décomposent réciproquement, avec dégagement de gaz acide sulfureux. L'opération terminée, on a une masse visqueuse, un peu plus jaune que l'huile d'olives. Elle n'est d'abord autre chose qu'une solution d'huile dans l'acide sulfurique : en y ajoutant de l'eau, on sépare l'huile en grande partie sans altération. Mais si l'on abandonne la solution pendant 24 heures au repos, l'huile est décomposée, et ses éléments sont entrés dans d'autres combinaisons. On la mêle alors avec le double de son volume d'eau, et on l'agite convena-

blement. Après quelques moments de repos, le mélange se trouve séparé en deux couches : l'inférieure est une solution aqueuse d'acide sulfurique libre, mêlée avec un acide sulfurique copulé, ayant pour copule la glycérine; la couche supérieure a l'aspect d'un sirop épais ; c'est de l'acide sulfurique, copulé avec de l'acide margarique et oléique, ou avec les corps qui prennent naissance par l'élimination de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions pour former de l'eau. Ces acides sulfuriques copulés sont solubles dans l'eau mêlée avec une certaine quantité d'acide sulfurique.

On enlève la couche inférieure, et on lave la couche supérieure avec de petites quantités d'eau, pour la débarrasser des traces de liqueur acide. Si l'on y ajoute une plus grande quantité d'eau pure, les acides sulfuriques copulés s'y dissolvent, et on peut les saturer immédiatement par un alcali : il se produit des sels particuliers, solubles dans l'eau, et qui, mêlés avec des sels terreux et métalliques, donnent naissance à des composés insolubles. Mais *Frémy* ne réussit à les obtenir ni isolément, ni sous forme de sels à deux acides particuliers. Ce sujet exige donc encore de nouvelles recherches; il faudrait s'assurer si le margarate et l'oléate éthyliques, traités par de l'acide sulfurique concentré, ne produisent pas un de ces acides copulés qui se trouvent ici en mélange.

La solution de l'acide sulfurique copulé n'est pas très-stable : elle ne tarde pas à se troubler et à déposer des acides gras. Si l'on y ajoute de l'eau bouillante, la décomposition a lieu instantanément. Mais, dans les deux cas, les acides qui se déposent ne sont pas identiques quant à leur composition. Nous allons examiner chaque cas en particulier.

1. *Décomposition dans l'eau froide.* Elle s'opère lentement; les acides qui se séparent s'amassent peu à peu à la surface, et ce n'est qu'au bout de quelques jours qu'ils ont cessé d'augmenter de volume. C'est un mélange d'un acide solide et d'un acide liquide : la liqueur qui se trouve au-dessous ne renferme que de l'acide sulfurique libre qu'on enlève; puis on lave ces acides gras avec de l'eau pour enlever un reste d'acide sulfurique, et on les chauffe à une douce chaleur pour éliminer l'eau. On les refroidit ensuite jusqu'à — 10°, et, par expression, on sépare l'acide liquide de l'acide solide. Le premier ne dissout que des traces du

dernier. L'acide liquide est un produit de l'acide oléique, sur lequel nous reviendrons plus bas.

Quant à l'acide solide, il tire son origine de l'acide margarique. *Frémy* l'a nommé *acide métamargarique*, étant isomère avec l'acide margarique. Conformément aux principes de nomenclature établis, nous l'appellerons

Acide paramargarique (*acidum paramargaricum*). On dissout l'acide solide exprimé dans de l'alcool bouillant, pour le débarrasser de quelques traces d'acide liquide; il cristallise par le refroidissement, tandis que l'acide liquide reste en dissolution. On le purifie par des cristallisations répétées.

Dans une solution alcoolique saturée, l'acide paramargarique cristallise en mamelons incolores, tandis que, par le refroidissement lent d'une solution étendue, il cristallise en écailles brillantes. Il fond plus facilement que l'acide margarique, et se solidifie à + 50°. Par un refroidissement de la masse fondue, il cristallise en un tissu lâche d'aiguilles transparentes. A une température plus élevée, il peut être distillé presque sans altération. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et encore plus soluble dans l'éther.

D'après l'analyse de *Frémy*, il a la même composition et le même poids atomique que l'acide margarique, $= C^{34} H^{66} O^{3} = p\,\overline{M}gr$. L'acide cristallisé renferme de l'eau dans un rapport extraordinaire : 2 atomes d'acide hydraté unis à 1 atome d'eau de cristallisation $= 2\,\dot{H}\,p\,\overline{M}gr + \dot{H}$, ou 2 atomes d'acide anhydre avec 3 atomes d'eau. *Frémy* ne paraît pas s'être assuré si cet atome d'eau de cristallisation peut être expulsé, par la fusion, à un certain degré de température.

Paramargarates. On peut préparer des sels neutres et des bisels. En général, l'acide paramargarique a une si grande tendance à donner des sursels, qu'il est difficile d'obtenir les sels neutres sans un mélange d'alcali en excès. Les sels neutres à base alcaline sont solubles, à chaud, dans l'eau et dans l'alcool; mais la solution se prend en gelée par le refroidissement, et par la dessiccation on ne les obtient qu'à l'état amorphe. Complétement desséchés, ils peuvent être réduits en poudre. Une solution de sel neutre ne se maintient que dans une petite quantité d'eau ou d'alcool chauds; en l'étendant à froid par de l'eau et de l'alcool, il

se précipite un bisel. Si la solution étendue est chaude, le sursel ne se dépose que par le refroidissement, en formant dans l'eau des graines cristallines dures, tout à fait semblables au bimargarate. Si l'on dissout le sursel dans 500 fois son poids d'alcool, et qu'on y ajoute un peu d'eau, l'acide paramargarique se précipite en écailles brillantes, tout à fait exemptes d'alcali.

Avec les *oxydes terreux et métalliques*, il forme, par voie de double décomposition, des sels neutres et des bimargarates insolubles dans l'eau, et qui se précipitent.

2. La *décomposition par l'eau bouillante* s'effectue sur-le-champ : les acides gras se réunissent à la surface, tandis que l'acide sulfurique reste en dissolution dans l'eau. Les premiers sont également un mélange d'acide liquide et d'acide solide. On les sépare l'un de l'autre à l'aide de l'alcool froid : l'acide liquide s'y dissout assez bien, tandis que l'acide solide y est presque insoluble. Nous reviendrons sur l'acide liquide à propos des transformations de l'acide oléique.

L'acide solide non dissous par l'alcool, *Frémy* l'appelle *acide hydromargaritique*, parce que c'est de l'acide margarique contenant les éléments de 2 atomes d'eau. Mais comme la particule *hydro*, dans la nomenclature chimique, signifie, non pas *eau*, mais *hydrogène*, nous proposerons, à la place de ce nom, celui d'*acide piotique* (*acidum pioticum*), de πιότης, graisse.

Acide piotique. On lave cet acide à l'alcool froid, puis on le dissout dans l'alcool bouillant : il cristallise par le refroidissement. On le purifie par une nouvelle cristallisation.

L'acide piotique forme des prismes rhomboïdaux, durs, incolores, qui diffèrent des cristaux de tous les acides gras. Il est insipide et inodore. Son point de fusion est à + 68°. A une température plus élevée, il se dédouble en eau et en acide paramargarique, qui cristallise dans le récipient. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid, ainsi que dans l'éther. Les cristaux sont un acide hydraté.

D'après les analyses de *Frémy*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	34	73,164	34	70,88
Hydrogène...	70	12,513	72	12,47
Oxygène....	5	14,323	6	16,65

Poids atomique : 3490,88. Formule : $C^{34} H^{70} O^{5} = \overline{P}tn$. L'acide cristallisé a pour formule $\dot{H}\,\overline{P}tn$, et pour poids atomique 3603,36; il renferme 3,121 pour cent d'eau. En ajoutant aux éléments de 1 atome d'acide paramargarique $C^{34} H^{66} O^{3}$, ceux de 2 atomes d'eau, $4\,H + 2\,O$, on a $C^{34} H^{70} O^{5}$, c'est-à-dire, la composition de l'acide piotique. A une certaine température, il abandonne $4\,H + 2\,O$, en se changeant en acide paramargarique.

Piotates. Les sels à base alcaline sont solubles dans l'eau, tandis que les sels terreux et métalliques y sont insolubles, et ne se dissolvent que très-peu dans l'alcool. Les sels neutres alcalins sont gélatineux, et on peut les obtenir cristallisés dans l'alcool. En solution aqueuse étendue, ils se transforment en bisels peu solubles qui se déposent; mais ceux-ci se dissolvent dans l'alcool, et y cristallisent. Le sel potassique cristallise en mamelons, tandis que les sels sodique et ammonique cristallisent en grains.

Acide paramargarico-piotique. En faisant fondre parties égales d'acide paramargarique et d'acide piotique, on obtient un acide double, que l'on ne peut plus séparer l'un de l'autre. On l'obtient directement en dissolvant l'acide margarique dans de l'acide sulfurique concentré, et le précipitant de la manière indiquée. *Frémy* l'ayant considéré comme un acide simple, bien que son mode de préparation s'y oppose, l'appela *acide hydromargarique.*

Cet acide ressemble au précédent. Son point de fusion est à + 60°; par le refroidissement, il devient cristallin et d'un blanc laiteux. A une température plus élevée, il perd 2 atomes d'eau, et se change en acide paramargarique, qui passe à la distillation. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool. Par le refroidissement lent d'une solution médiocrement concentrée, l'acide double cristallise en mamelons. Dans une solution concentrée, il se dépose en aiguilles fines. Il se dissout aussi dans l'éther.

D'après les analyses de *Frémy*, l'acide paramargarico-piotique a pour composition :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	68	75,60	68	73,164
Hydrogène...	136	12,56	140	12,513
Oxygène....	8	11,84	10	14,323

Poids atomique : 6756,8. Formule : $C^{68} H^{136} O^{8} = p\overline{M}gr + \overline{P}tn$. L'acide cristallin hydraté a la même composition en centièmes que l'acide piotique anhydre. Il se compose de $\dot{H}\,p\overline{M}gr + \dot{H}\,\overline{P}tn$. Il contient donc 2 atomes d'eau. Il a pour poids atomique 6981,76, et renferme 3,122 pour cent d'eau.

Paramargarico-piotates. Ils ressemblent, sous tous les rapports, aux sels précédents. Les sels alcalins sont solubles, tandis que les sels terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau. Un atome d'acide double sature 2 atomes de base, de manière à donner naissance à des sels doubles, formés de 1 atome de sel de chaque acide. Il produit avec les bases, en général, des bisels doubles qui se dissolvent à chaud dans l'alcool, et sont susceptibles d'y cristalliser.

3. *Action de l'acide nitrique.* Quand on traite l'acide margarique par de l'acide nitrique bouillant, il y a réaction ; il se dégage du gaz oxyde nitrique, et l'acide margarique finit par se dissoudre complétement. Si, après avoir évaporé la plus grande partie de l'acide nitrique en excès, on ajoute de l'eau à la liqueur contenue dans la cornue, il se précipite de l'acide subérique, qu'on lave avec de l'eau. On ajoute l'eau de lavage à la liqueur déversée, et on l'évapore jusqu'à cristallisation : il se dépose de l'acide succinique. (Voyez pour ce mode de préparation de l'acide succinique, t. I, p. 695.)

4. *Action du suroxyde plombique puce.* L'acide margarique fondu avec ce suroxyde passe à un degré d'oxydation supérieur : la moitié de l'oxygène s'unit à l'acide margarique, et le composé ainsi obtenu forme avec l'oxyde plombique une sorte d'emplâtre. Ce composé, qui est un acide, a été découvert par *Bromeis*, qui l'appelle

Acide surmargarique (*acidum supermargaricum*). On l'obtient de la manière suivante : On fond de l'acide margarique, on le maintient liquide sur un bain d'huile, chauffé à + 120°, et on y ajoute, en agitant constamment, du suroxyde plombique brun, sec, bien broyé, par petites portions, jusqu'à ce que la couleur de l'oxyde ait disparu. Dans cette opération, il ne se dégage que l'eau basique à l'état de vapeur. On obtient à la fin une sorte d'emplâtre, épaisse et poisseuse. Il serait inutile d'y ajouter une plus grande quantité de suroxyde plombique, car il n'y resterait qu'à

l'état de mélange, bien qu'il y ait encore de l'acide margarique en excès. La masse refroidie, on la réduit en poudre, et on la traite par de l'alcool bouillant, jusqu'à ce que celui-ci n'extraie plus d'acide margarique. On fait bouillir la partie non dissoute avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, qui sépare l'acide surmargarique de l'oxyde plombique. L'acide fond, et vient surnager à la surface du liquide. On le décante, on le lave à l'eau bouillante, et on le laisse ensuite refroidir. On dissout l'acide solide dans l'alcool bouillant, où il cristallise par le refroidissement.

L'acide surmargarique ne cristallise pas, comme l'acide margarique, en écailles brillantes, mais en petits grains arrondis qui, après la dessiccation, ont un aspect plutôt terreux que gras. Fondu, il se fige à + 43°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	34	75,880
Hydrogène.	66	12,236
Oxygène.	4	11,884

Poids atomique : 3365,92. Formule : $C^{34} H^{66} + 4 O = sp \overline{M}gr$, représentant la combinaison de 1 atome d'acide margarique avec 1 atome d'oxygène. L'acide cristallisé renferme 1 atome d'eau basique ; il a pour poids atomique 3478,40, et contient 3,234 pour cent d'eau.

Les surmargarates n'ont pas été l'objet d'une étude spéciale. En général, ils paraissent avoir de l'analogie avec les sels précédents.

5. *Action de l'ammoniaque caustique. Boullay* a montré qu'en saponifiant de la graisse avec de l'ammoniaque caustique concentrée, le margarate ammonique ainsi produit se décompose à peu près de la même manière que les combinaisons de l'oxyde éthylique avec beaucoup d'acides, quand on les traite par l'ammoniaque caustique : il se forme une amide d'acide margarique, à laquelle il a donné le nom de *margaramide.*

La margaramide s'obtient, selon *Boullay*, en dissolvant de l'huile d'olives jusqu'à saturation dans de l'ammoniaque très-caustique, ou en saturant l'huile par du gaz ammoniacal, ou en la dissolvant jusqu'à refus dans de l'alcool saturé de gaz ammoniac, bouchant

le flacon, et faisant digérer la liqueur pendant plusieurs jours à une douce chaleur. Par le refroidissement jusqu'à 0° ou au-dessous, la margaramide se dépose; on l'obtient de même par l'évaporation d'une partie de l'ammoniaque et de l'alcool. L'emploi de l'alcool facilite toujours cette formation.

J'ai déjà dit qu'on obtient probablement aussi la margaramide en sublimant du margarate ammonique dans une atmosphère de gaz ammoniac. Selon toute probabilité, on peut encore la préparer en laissant séjourner de l'ammoniaque très-concentrée sur du margarate éthylique.

Par le refroidissement lent d'une solution alcoolique, médiocrement concentrée à chaud, la margaramide cristallise en longues aiguilles d'un éclat soyeux, tandis que, par le refroidissement brusque d'une solution fortement concentrée, elle se dépose en lamelles ou en mamelons formés de lamelles entrelacées. Elle fond à une douce chaleur, et se solidifie sous forme cristalline à + 60°. A l'état sec, elle est blanche, grasse au toucher, complétement neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Les acides ou alcalis étendus ne l'attaquent pas. A un certain degré de concentration, ils la transforment, comme les amides, en acide margarique et en ammoniaque. Elle se combine avec l'acide sulfurique concentré pour former une masse rougeâtre, de la consistance du cérat, et qui fond à + 100°, en prenant une couleur rouge plus marquée.

D'après l'analyse de *Boullay*, la margaramide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	34	75,880
Hydrogène.....	70	12,977
Nitrogène.....	2	5,201
Oxygène.....	2	5,942

Poids atomique : 3365,94. Formule : $\ddot{N}H^2 + C^{34}H^{66}O^2$.

6. *Effet de la distillation sèche avec la chaux caustique. Bussy* distilla l'acide margarique avec le quart de son poids de chaux caustique en poudre : 1 atome de carbone se combine avec 2 atomes d'oxygène de l'acide margarique, pour former 1 atome d'acide carbonique qui se porte sur la chaux; les éléments restants for-

ment un produit qui passe et vient se solidifier dans le récipient. Ce produit a reçu le nom de

Margarone. A l'état brut, la margarone est mêlée d'huiles empyreumatiques; et le carbonate calcique qui reste dans la cornue est coloré en gris noirâtre par du charbon. On purifie la margarone, qui est jaunâtre, par des cristallisations répétées dans de l'alcool.

La margarone forme des cristaux d'un blanc nacré, fond à + 77°, et prend, en se solidifiant, un aspect cristallin, comme l'acide margarique et le blanc de baleine ; à une température plus élevée, on peut la distiller sans altération. Par le frottement, elle devient facilement électrique ; elle est soluble dans l'alcool bouillant, mais moins que l'acide margarique. Elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool anhydre : 10 parties en dissolvent 1 $\frac{1}{2}$ partie, et sa solution se prend en masse par le refroidissement. L'éther bouillant en dissout plus que le $\frac{1}{5}$ de son poids, et la liqueur se prend en masse par le refroidissement. Elle se comporte de même avec l'essence de térébenthine. Elle ne fond pas avec le phosphore, mais elle en dissout une petite quantité. Avec le camphre, elle est fusible en toutes proportions. La potasse caustique ne l'attaque pas. L'acide sulfurique la décompose avec dégagement de gaz acide sulfureux. Elle n'est guère altérée par l'acide nitrique ; elle absorbe du chlore à une douce chaleur, en se changeant en un liquide incolore, épais.

D'après l'analyse de *Bussy*, confirmée par *Redtenbacher* et *Varrentrapp*, la margarone se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	33	83,307
Hydrogène.	66	13,432
Oxygène.	1	3,261

Poids atomique : 3065,92. En ajoutant à $C^{33} H^{66} O$ 1 atome de carbone et 2 atomes d'oxygène, c'est-à-dire 1 atome d'acide carbonique, on a la composition de l'acide margarique anhydre.

7. En faisant fondre de l'*acide phosphorique anhydre* avec de l'acide margarique, au bain-marie, le mélange s'échauffe fortement, ainsi que le font voir les expériences d'*Erdmann :* l'acide phosphorique s'empare, non-seulement de l'eau basique de l'acide

margarique, mais encore il enlève 1 atome d'eau à 2 atomes d'acide margarique, de manière que $2\,\dot{H}\,\overline{M}gr + \dddot{P}$ donne naissance, d'un côté, à $\dot{H}^3\,\dddot{P}$, de l'autre, à un composé renfermant le reste des éléments de l'acide margarique. L'acide phosphorique se liquéfie, et le composé se sépare en grumeaux qui ne fondent pas. Après le refroidissement, on extrait l'acide phosphorique par l'eau; et s'il reste encore une portion d'acide margarique non décomposée, on l'enlève par de l'alcool chaud qui dissout le nouveau produit. *Erdmann* ne lui a pas donné de nom. Nous l'appellerons

Margarane. Ce produit est plus léger que l'eau, et légèrement jaunâtre. Cependant cette couleur ne lui semble pas appartenir; elle est sans doute l'effet de l'action de l'air pendant sa formation. Et comme la margarane ne se dissout dans aucun des véhicules qu'on avait essayés, excepté l'éther, qui dissout en même temps la matière colorante, il a été impossible d'enlever cette dernière. Bouillie dans de l'alcool, elle fond sans se dissoudre; elle reste au fond à l'état d'un liquide jaune ou jaune brunâtre, qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, cassante, fusible entre + 60° et + 65°. Elle n'est pas attaquée par une lessive potassique bouillante.

D'après l'analyse d'*Erdmann*, la margarane se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	68	79,574
Hydrogène.	130	12,637
Oxygène..	5	7,789

Poids atomique : 6419,36. En y ajoutant 1 atome d'eau, on obtient 2 atomes d'acide margarique. Les expériences d'*Erdmann* ne nous apprennent pas comment la margarane se comporte pendant une nouvelle fusion avec l'acide phosphorique anhydre.

L'acide nitrique la décompose difficilement. L'acide de 1,30 densité l'attaque à peine; ce n'est que par l'action de l'acide nitrique très-concentré qu'elle se transforme en une masse cireuse, et, après l'intervention de la chaleur, en un corps résineux, cassant, composé, selon *Erdmann*, de $C^{68}H^{128}O^{7}$: la margarane aurait ainsi perdu 2 atomes d'hydrogène et absorbé 2 atomes d'oxygène. *Erdmann* a nommé ce corps *résine margarique.*

Acide stéarique (*acidum stearicum*) (1).

Cet acide est une partie constituante de la graisse animale solide qu'on appelle, en grec, στέαρ; d'où le nom d'*acide stéarique*. On le trouve le plus abondamment dans les animaux du genre *capra*, comme dans la graisse de mouton, de chèvre. Quant au règne végétal, on ne l'a trouvé encore que dans l'huile solide de cacao, où *Pelouze* en a le premier signalé la présence. *Chevreul* découvrit l'acide stéarique dans les graisses indiquées, et en outre, quoiqu'en petite quantité, dans la graisse de porc. La séparation de cet acide de l'acide margarique, auquel il ressemble extraordinairement, tant par son aspect que par sa composition, témoigne en faveur de l'exactitude rare avec laquelle *Chevreul* a accompli ses recherches sur les huiles et les graisses. Pour préparer l'acide stéarique, il convient d'employer un savon fait avec de la potasse et de la graisse de mouton. On dissout 1 partie de ce savon dans 6 parties d'eau chaude, on ajoute à la dissolution 40 à 50 parties d'eau froide, et on met le tout dans un endroit dont la température est de + 12 à 15°. Il se dépose une substance douée de l'éclat nacré, et composée de bistéarate et de bimargarate potassiques. On la recueille sur un filtre, et on la lave. On évapore la liqueur filtrée, et on la mêle avec une quantité d'acide nécessaire pour saturer l'alcali, devenu libre par la précipitation du bistéarate et du bimargarate. En y ajoutant ensuite de l'eau, elle donne une nouvelle quantité de bistéarate et de bimargarate. En répétant cette opération avec précaution, on finit par arriver au point où la dissolution ne renferme plus que de l'oléate alcalin. — Les sels précipités et lavés sont séchés et dissous dans l'alcool de 0,82, dont ils exigent à peu près 20 à 24 fois leur poids. Pendant le refroidissement ils se déposent, et l'alcool ne retient qu'un peu de bioléate et de bimargarate potassiques; ce dernier sel peut être obtenu en réduisant la solution à un plus petit volume. On redissout les bisels dans l'alcool bouillant, et on les laisse cristalliser; il reste chaque fois une plus grande quantité de margarate en dissolution dans l'alcool, et les cristaux qu'on obtient à la fin ne sont que du bistéarate potassique. Pour s'assurer si l'on a atteint ce point, on décompose une petite quan-

(1) Voyez la note de la page 308.

tité du sel, à la température de l'ébullition, par l'acide chlorhydrique; et après avoir laissé refroidir la liqueur jusqu'à + 50°, on l'introduit dans un vase contenant de l'eau, et on chauffe celle-ci graduellement jusqu'à + 70°. L'acide gras ne doit entrer en fusion que quand l'eau est arrivée à cette température; s'il fond à une température inférieure, il contient encore de l'acide margarique, et le sel a besoin d'être redissous dans l'alcool et purifié par de nouvelles cristallisations. Le stéarate potassique pur est décomposé par l'ébullition avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique; par le refroidissement de la liqueur, l'acide stéarique se solidifie. On le recueille et on le lave, en le refondant dans de l'eau pure pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique adhérent.

Gusserow a indiqué le moyen suivant, pour isoler chacun des acides gras qu'on obtient en saturant un savon de suif par l'acide chlorhydrique. Après les avoir débarrassés de l'eau adhérente, on mêle ces acides avec six fois leur poids d'alcool de 0,833 à la température de + 15° à 18°; on agite la masse de temps à autre avec 6 fois son poids d'alcool de 0,833, et au bout de trois jours on sépare le résidu non dissous. La dissolution renferme presque uniquement de l'acide oléique. On fait digérer le résidu une seconde fois avec 4 fois son poids d'alcool, on décante la dissolution et on exprime le résidu. On le dissout ensuite dans 12 fois son volume d'alcool bouillant, et on filtre la dissolution après l'avoir exposée à un froid artificiel. Pendant le refroidissement, il se dépose d'abord de l'acide stéarique, puis un mélange de cet acide avec l'acide margarique, et enfin de l'acide margarique. Si donc on tient tout prêts quatre filtres, et qu'on filtre la dissolution dès qu'il s'est déposé environ un quart de la matière dissoute, on ne trouvera sur le filtre que de l'acide stéarique; les deux quarts suivants sont un mélange de deux acides, et le dernier quart, qu'on verse sur le quatrième filtre, est de l'acide margarique pur. Le mélange d'acides est repris de la même manière.

D'après *Josse*, on obtient le plus facilement l'acide stéarique en traitant le savon de graisse de mouton par l'acide sulfurique, lavant le précipité à l'eau, le desséchant et l'épuisant par l'alcool de 0,83 poids spécifique, à + 20 ou 25° : l'acide stéarique reste; on le dissout ensuite dans l'alcool bouillant anhydre pour l'y faire cristalliser.

Comme on se sert généralement d'un mélange d'acide stéarique

et d'acide margarique pour la fabrication des bougies stéariques, on emploie le plus commodément une masse de bougies pour en extraire l'acide stéarique et l'acide margarique. Mais, d'après mes expériences, ni la méthode de *Gusserow*, ni celle de *Josse*, ne donnent de produit pur. Il faut les dissoudre dans l'hydrate potassique bouillant, et les convertir, d'après les procédés de *Chevreul*, en bisels, pour parvenir à séparer complétement l'acide stéarique de l'acide margarique.

On obtient encore l'acide stéarique en saponifiant l'huile de cacao, précipitant les acides gras, les lavant, les desséchant et les traitant par l'alcool froid de 0,835, qui dissout l'acide oléique, et laisse l'acide stéarique mêlé d'une quantité inappréciable d'acide margarique. Par quelques cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, on a facilement un acide qui, après la fusion, se solidifie à + 70°.

Tant que l'acide stéarique est mêlé d'acide margarique, il se solidifie à une température plus basse que celle qui correspond à la moyenne des points de solidification des deux acides. Voici à cet égard les données de *Gottlieb*. Par atomes égaux, le mélange des deux acides se prend, après la fusion, en une masse peu cristalline, semblable à de la porcelaine; mais à mesure que l'un ou l'autre acide prédomine dans le mélange, la masse solidifiée prend un aspect de plus en plus cristallin. Résultats des expériences relatives à l'abaissement du point de fusion du mélange en proportions différentes :

Acide stéarique.	Acide margarique.	Point de fusion.
30 parties.	10 parties.	65°,5
25	10	65
20	10	64
15	10	61
10	10	58
10	15	57
10	20	56°,5
10	25	56
10	30	56

L'acide stéarique cristallise en lamelles, qui, tant qu'elles sont humectées d'alcool et demi-transparentes, ressemblent aux cris-

taux de l'acide borique. Mais après leur dessiccation complète, ils sont blancs et presque d'un éclat d'argent.

L'acide stéarique, préparé comme nous venons de le dire, contient de l'eau combinée. Il est insipide et inodore. Après avoir été fondu par l'action de la chaleur, il se solidifie à + 70°, et affecte alors la forme d'aiguilles blanches et brillantes, réunies en groupes. A une température plus élevée, il est sublimable jusqu'à un faible résidu; mais il se décompose en même temps en acide margarique, qui se solidifie dans le récipient, et en d'autres produits volatils, dont il sera question plus bas. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout, en toutes proportions, dans l'alcool anhydre bouillant, et cristallise en lames nacrées, quand on refroidit la liqueur jusqu'à + 50°; à 45°, la solution se prend en masse. Une dissolution étendue fournit de l'acide cristallisé en larges écailles blanches et brillantes. Il se dissout dans parties égales d'éther bouillant de 0,727, et cristallise, par le refroidissement, en belles paillettes nacrées.

La composition de l'acide stéarique est à celle de l'acide margarique ce que la composition de l'acide dithionique est à celle de l'acide sulfurique. *Chevreul*, qui le premier remarqua ce rapport, voulut d'abord l'appeler *acide margareux*. Le nombre exact des atomes élémentaires de l'acide stéarique fut d'abord déterminé par *Redtenbacher*, sous la direction de *Liebig;* il fut ensuite confirmé par les analyses d'autres chimistes.

L'acide stéarique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	68	79,420	68	76,736
Hydrogène....	132	12,806	136	12,748
Oxygène.....	5	7,774	7	10,516

Le poids atomique de l'acide anhydre est 6431,84. Formule : $\dot{C}^{34}\dot{H}^{66}\dot{O}^{5}$. C'est là le nombre double des atomes de carbone et d'hydrogène contenus dans l'acide margarique, unis à 5 atomes d'oxygène. Symbole : $\overline{\text{Str}}$. Poids atomique de l'acide hydraté, = 6656,80. Formule : $\dot{H}^{2} + \overline{\text{Str}}$; les deux atomes d'eau équivalent à 3,379 pour cent. Il est probable (ce dont on ne s'est pas encore

assuré) que l'un des atomes d'eau peut être expulsé à une certaine température; car l'acide stéarique a une grande tendance à former des bistéarates.

Stéarates. Dans les sels neutres, 1 atome d'acide stéarique se trouve saturé par 2 atomes de base, comme pour les phosphates et les arséniates. Dans les bisels, l'acide ne sature que 1 atome de base, mais en même temps il est combiné avec 1 atome d'eau. Les stéarates ressemblent tellement aux margarates, qu'il est impossible de les distinguer les uns des autres par leur aspect. Les stéarates neutres à base alcaline sont solubles dans une petite quantité d'eau; les autres y sont insolubles. L'eau contenant en dissolution l'alcali en excès ou un autre sel capable de décomposer le stéarate, ne dissout que peu de ce dernier sel : elle en dissout d'autant moins, que la proportion de l'alcali est plus grande. C'est pourquoi on peut précipiter les stéarates complétement dans une liqueur renfermant du chlorure ou du carbonate potassique. Ils sont solubles dans l'alcool, mais beaucoup moins que les margarates. L'éther ne les dissout pas : il enlève aux sursels l'excès d'acide, et laisse un sel neutre.

Stéarates potassiques. a. Sel neutre, $\dot{K}^2\overline{S}tr$. On l'obtient en faisant digérer l'acide avec un poids égal d'hydrate potassique dissous dans vingt parties d'eau. Pendant le refroidissement de la solution, le sel neutre se sépare en grains, et il reste de la potasse dans la liqueur. On rassemble le sel, on en exprime bien l'eau mère, et on le dissout dans 15 à 21 fois son poids d'alcool de 0,821, chauffé jusqu'au point de l'ébullition; pendant le refroidissement, le stéarate cristallise en paillettes blanches et brillantes. Il est doux au toucher et d'une saveur légèrement alcaline. Il ne s'altère pas à l'air, et fond à + 100°. Mêlé avec 10 parties d'eau froide, il se gonfle peu à peu en une masse mucilagineuse, qui se résout, à la température de 99°, en un liquide transparent, qui redevient mucilagineux après le refroidissement. Si on le dissout dans une quantité moindre d'eau bouillante, la liqueur se prend en gelée par le refroidissement, de manière qu'on peut retourner le vase sans la verser. En dissolvant l'acide stéarique, à la température de l'ébullition, dans une lessive un peu étendue de carbonate potassique employée en excès, on obtient une liqueur qui se prend également en une gelée épaisse; par l'agitation, on en fait décou-

ler l'excès de carbonate potassique, où le sel est insoluble; en portant la masse sur du papier brouillard, celui-ci absorbe le carbonate potassique, tandis que le stéarate y reste à l'état compacte. Si l'on mêle une partie de stéarate neutre dissous dans 20 parties d'eau bouillante, avec 1000 parties d'eau froide ou au delà, il se précipite une matière qui est douée de l'éclat nacré tant qu'elle est au milieu du liquide, mais qui perd cet éclat quand on la recueille; cette matière consiste, pour la plus grande partie, en bistéarate potassique. Le sel subit une décomposition analogue quand on mêle sa dissolution alcoolique avec une grande quantité d'eau, ou qu'on verse sur le sel cristallisé 3000° à 5000 parties d'eau froide : dans ce cas, il ne devient pas mucilagineux, mais laisse le sel acide sous forme de paillettes cristallines, semblables à celles que produit le sel neutre. Dans tous ces cas, l'eau ne dissout que de la potasse et de faibles traces d'acide stéarique. Il est soluble dans 6 $\frac{2}{3}$ parties d'alcool anhydre bouillant. A la température de + 66°, il exige, pour sa dissolution, 10 parties d'alcool de 0,821; à 55° la dissolution se trouble, et à + 38° elle se prend en masse. Cent parties d'alcool froid ne dissolvent que 0,432 parties de sel. Il est très-peu soluble dans l'éther, même à l'aide de l'ébullition; 100 parties d'éther bouillant ne dissolvent pas 0,16 partie de sel, et l'éther ne se trouble pas par le refroidissement. La portion dissoute est du bistéarate potassique, et le résidu insoluble contient un excès d'alcali. Ainsi l'eau et l'éther décomposent le sel d'une manière opposée : le premier lui enlève une portion de base, le second une portion d'acide. L'alcool, au contraire, n'en change pas sensiblement la neutralité.

b. Le *bistéarate potassique*, $\dot{K}^2\,\overline{Str} + \dot{H}^2\,\overline{Str}$, s'obtient, ainsi qu'on l'a vu, en décomposant le sel neutre par l'addition de mille parties d'eau ou plus. On l'exprime, on le sèche, et on le dissout dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement sous forme d'écailles à éclat argentin, inodores, douces au toucher. Ce sel ne fond pas à + 100°. Il n'est pas altéré par l'eau froide; mais lorsqu'on le fait bouillir avec 1000 parties d'eau, on obtient un liquide laiteux, tenant en dissolution une portion de sel neutre, et, en suspension, une partie d'un sel plus acide que le bistéarate. A la température intermédiaire entre + 75° et 72°, ce liquide devient plus limpide, presque translucide, et à + 67° il recommence à se troubler, et devient de plus en plus trouble, jusqu'à ce qu'il

ait atteint 24°, où le trouble est à son maximum. Filtrée bouillante, la solution laisse le sel plus acide sur le filtre, et ce sel, bouilli de nouveau avec de l'eau, finit par se transformer en *quadristéarate potassique*, $\dot{K}^2 \overline{Str} + 3 \dot{H}^2 \overline{Str}$. (Celui-ci se présente sous forme d'un corps oléagineux, fusible dans l'eau bouillante; il se solidifie pendant le refroidissement, se gonfle beaucoup dans l'eau froide, et, dissous dans l'alcool bouillant, se décompose en bistéarate potassique qui se dépose, et en acide stéarique qui reste dissous.) Cent parties d'alcool anhydre dissolvent, à l'aide de l'ébullition, 27 parties de bistéarate potassique, mais n'en retiennent à + 24° que 0,36 partie; par suite de la tendance que possède l'alcool à convertir ce sel en sel neutre, et de retenir en dissolution de l'acide stéarique, la portion qui reste dissoute contient un sel un peu plus riche en acide stéarique que le sel cristallisé. Une dissolution alcoolique de bistéarate potassique ne réagit pas sur l'hématine (matière colorante du bois de campêche); mais lorsqu'on verse de l'eau dans une dissolution alcoolique colorée par l'hématine, il se forme un précipité qui contient en mélange beaucoup de quadristéarate, et une réaction alcaline devient sensible dans la liqueur. Si l'on dissout le sel dans l'alcool aqueux bouillant, et qu'on mêle cette dissolution goutte à goutte avec une infusion bleue de tournesol, celle-ci finit par être rougie par l'excès d'acide du sel. Si l'on mêle alors la liqueur avec une grande quantité d'eau, sa couleur redevient bleue, parce que le stéarate acide se précipite, et laisse de l'alcali libre dans la liqueur. Lorsqu'on dissout le stéarate dans l'alcool anhydre, la liqueur n'est pas rougie par les premières gouttes d'infusion de tournesol qu'on y ajoute, et l'alcool concentré paraît empêcher le bistéarate de réagir sur la base combinée avec la matière colorante du tournesol. Après avoir été mêlée avec une certaine quantité d'eau, la liqueur devient d'un bleu rougeâtre, sans être précipitée; par une nouvelle quantité d'eau, elle est précipitée et ramenée au bleu. L'éther, qu'on fait bouillir avec du bistéarate potassique, enlève à ce sel de l'acide stéarique avec des traces de sel potassique, et finit par convertir le bistéarate en stéarate neutre.

Stéarates sodiques. a. *Sel neutre*, $\dot{Na}^2 \overline{Str}$. On le prépare comme le sel potassique. La dissolution alcoolique bouillante, contenant $\frac{1}{25}$ de sel, se prend par le refroidissement en une masse gélati-

neuse, qui se transforme peu à peu en un amas de paillettes brillantes, translucides, qui paraissent d'abord être insipides, et manifestent ensuite une saveur alcaline. Le stéarate sodique n'est pas altéré par l'air, entre en fusion quand on le chauffe, et ne se dissout qu'avec lenteur et en très-petite quantité dans l'eau froide. Il se dissout dans 10 parties d'eau bouillante, et forme ainsi une masse épaisse, demi-transparente, qui se fige à + 62° et devient opaque; cette masse est soluble dans 40 parties d'eau bouillante, et la dissolution peut être filtrée. Si on mêle la solution avec 2000 parties d'eau, il se précipite du bistéarate sodique, et l'eau ne retient en dissolution que de la soude. Une partie de stéarate sodique se dissout dans 20 parties d'alcool bouillant de 0,821; de + 71 à 69°, la solution commence à se troubler, puis elle se prend en masse, et donne à la fin des cristaux doués d'un éclat tout particulier. A la température de + 10°, 100 parties d'alcool ne peuvent tenir dissoutes que 0,2 partie de stéarate sodique. L'éther bouilli avec $\frac{1}{100}$ de son poids de stéarate, se trouble légèrement pendant le refroidissement; cependant il n'a dissous sur 100 parties que 0,15 partie de sel contenant un excès d'acide.

b. *Bistéarate sodique*, $\dot{N}a^2\,\bar{S}tr + \dot{H}^2\,\bar{S}tr$. On le prépare comme le sel potassique; en le dissolvant dans l'alcool, on peut l'obtenir cristallisé. Il est plus fusible que le sel neutre, insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool.

Stéarate ammonique, $\dot{A}m^2\,\bar{S}tr$. Ce sel prend naissance quand on tient de l'acide stéarique au milieu d'une atmosphère de gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption. Il est blanc, presque inodore, et d'une saveur alcaline; il peut être sublimé dans une atmosphère de gaz ammoniac, et pendant la sublimation il dégage une portion d'ammoniaque, qu'il reprend par le refroidissement. Distillé dans des vases qui contiennent de l'air, il donne d'abord de l'ammoniaque, puis un sublimé empyreumatique.

Il paraît résulter de la décomposabilité de l'acide stéarique qu'aucun de ces sublimés ne renferme d'acide stéarique. L'un peut être de la margaramide, et l'autre du margaramate ammonique. Ce point mérite d'être examiné. Par la voie humide, on obtient le stéarate ammonique en versant de l'ammoniaque caustique concentrée sur de l'acide stéarique cristallisé. On l'abandonne ensuite dans un flacon fermé pendant 24 heures au repos. Ce sel est

tout à fait insoluble dans la liqueur, et conserve la forme de l'acide. Au reste, il se comporte comme le sel margarique. En l'introduisant avec de l'ammoniaque dans une plus grande quantité d'eau bouillante, il se dissout et se sépare, par le refroidissement, à l'état de *bistéarate ammonique*, sous forme de fines écailles nacrées, semblables à celles du sel potassique.

Les *stéarates barytique*, *strontique* et *calcique* se préparent par double décomposition, en mêlant une dissolution bouillante de stéarate potassique avec une dissolution également bouillante d'un sel neutre quelconque d'une de ces terres. Ils sont pulvérulents, blancs, insolubles, insipides, inodores, fusibles par l'action d'une chaleur assez forte.

Stéarates plombiques. a. Sel neutre, $\dot{P}b^2\overline{S}tr$. On l'obtient en fondant 42 parties d'oxyde plombique dans 100 parties d'acide stéarique, opération par laquelle l'acide perd la totalité de son eau. La masse fondue est transparente et opaline; après le refroidissement elle est blanche, et n'offre pas la moindre trace d'une texture cristalline. Elle entre en fusion à environ + 150°, et se fige complétement à 125°. L'alcool de 0,823 ne dissout, à l'aide de l'ébullition, que $\frac{1}{80}$ de stéarate plombique, et la dissolution se trouble aussitôt qu'on cesse de la faire bouillir. Il est insoluble dans l'éther. L'huile de térébenthine le dissout en toutes proportions; la dissolution concentrée se prend par le refroidissement en gelée. On le prépare par la voie humide, en précipitant une solution alcoolique de stéarate potassique par une solution alcoolique d'acétate plombique.

b. Bistéarate plombique, $\dot{P}b^2\overline{S}tr + \dot{H}^2\overline{S}tr$. On l'obtient en faisant fondre 100 parties d'acide stéarique avec 21 parties d'oxyde plombique pulvérisé. L'acide n'abandonne que la moitié de son eau. La combinaison est blanche, opaline et transparente tant qu'elle est liquide; à l'état solide, elle est d'un gris blanc, et a une cassure rayonnée. Elle fond de + 95° à 100°. Elle exige pour se dissoudre, à l'aide de l'ébullition, plus de 60 parties d'alcool de 0,823; la dissolution réagit comme les acides, et contient presque toujours un excès d'acide, tandis qu'il reste du sel neutre blanc pulvérulent, non dissous. L'éther de 0,737 enlève à ce sel un peu d'acide stéarique. A l'aide de la chaleur, il se dissout complétement dans l'huile de térébenthine, et en toutes

proportions. La dissolution saturée devient gélatineuse par le refroidissement.

Les *stéarates métalliques* ressemblent tout à fait aux margarates.

Transformations de l'acide stéarique. 1. On n'a pas encore étudié l'*action des corps halogènes.*

2. *Action de l'acide sulfurique.* L'acide stéarique se dissout dans l'acide sulfurique concentré, sans coloration. En abandonnant la liqueur dans un vase fermé, il se dépose des cristaux aciculaires, d'un éclat nacré, dont la masse continue à augmenter pendant quelques jours. Si l'on y ajoute un peu plus d'acide stéarique que l'acide sulfurique ne peut dissoudre, il vient surnager, et finit, dans le cours d'une semaine, par former les mêmes cristaux. Cette découverte est due à *Chevreul*, qui trouva que l'eau sépare de ce produit cristallin des flocons blancs qui ne renferment pas d'acide sulfurique, et qui, fondus, se solidifient à + 69°. Si l'on chauffe les cristaux séparément, ils fondent à + 100°, et se partagent en deux couches : la supérieure, plus légère, se solidifie entre + 44° et 45°, et l'inférieure à + 12°. Cependant on voit auparavant se déposer des masses globuleuses, formées de cristaux aciculaires. Ce produit n'a pas été autrement étudié. Mais il fait voir que l'acide stéarique éprouve, de la part de l'acide sulfurique, les mêmes altérations que l'acide margarique. Ce point mérite d'être examiné de plus près.

A une température de + 100°, l'acide sulfurique se décompose : la masse noircit en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

3. *Action de l'acide nitrique.* En chauffant 1 partie d'acide stéarique à une douce chaleur, avec 2 à 3 parties d'acide nitrique de 1,25 densité, on remarque, au bout d'une demi-heure, une vive réaction, pendant laquelle il se dégage du gaz oxyde nitrique ; 1 atome d'acide stéarique absorbe 1 atome d'oxygène et se change en 2 atomes d'acide margarique, qui, par l'addition d'une plus grande quantité d'acide nitrique, se change en acide subérique et en acide succinique.

4. *Action du suroxyde plombique brun.* En procédant comme pour l'acide margarique, on observe des phénomènes tout à fait semblables : il se produit un composé plombique, contenant 1 atome de margarate et 1 atome de surmargarate plombique.

Après la séparation des acides, la composition du mélange pourrait être considérée comme un acide $= C^{68} H^{134} O^{7}$.

5. *Action de la distillation sèche.* L'acide stéarique passe à la distillation en laissant des traces de charbon. On avait d'abord cru qu'il passe sans altération; mais *Redtenbacher* démontra ensuite que l'acide cristallin, un peu jaunâtre, qui passe dans le récipient, est de l'acide margarique. La portion d'acide stéarique, qui n'a pas assez d'oxygène pour former de l'acide margarique, se transforme partie en acide carbonique et partie en une huile volatile non oxygénée. En traitant le produit de la distillation par un lait de chaux, et l'évaporant à une douce chaleur jusqu'à siccité, on obtient un résidu d'où l'éther extrait la margarone et l'huile volatile en question. Par l'évaporation de l'éther, la margarone cristallise, et il reste une solution éthérée de l'huile volatile. En mêlant cette solution avec de l'eau, et la soumettant à la distillation, il passe d'abord de l'éther avec les vapeurs d'eau, puis l'huile volatile; il reste dans la cornue un peu de margarone mêlée d'eau. L'huile volatile se compose, d'après *Redtenbacher*, de $C^{34} H^{68}$, c'est-à-dire qu'elle renferme 2 atomes d'hydrogène de plus que les éléments combustibles de l'acide margarique : elle appartient à cette classe nombreuse de corps, où le nombre des atomes d'hydrogène est le double de celui des atomes de carbone.

Suivant *Redtenbacher*, 4 atomes d'acide stéarique hydraté, soumis à la distillation sèche, donnent les produits suivants :

6 at. d'acide margarique hydraté	$= 204C + 408H + 24O$
1 atome de margarone	$= 33C + 66H + 1O$
1 atome d'huile volatile	$= 34C + 68H$
1 atome d'acide carbonique	$= 1C + 2O$
1 atome d'eau	$= 2H + 1O$
4 at. d'acide stéarique hydraté	$= 272C + 544H + 28O$

Des 2 atomes d'eau basique que 4 atomes d'acide stéarique renferment de plus que 6 atomes d'acide margarique, l'eau se dégage pendant la distillation, tandis que l'autre se décompose : son oxygène sert à la formation de l'acide carbonique, et son hydrogène à celle de l'huile volatile. C'est ainsi qu'il se produit de l'acide margarique aux dépens de $\frac{2}{3}$ d'acide stéarique, tandis que le $\frac{1}{3}$ restant est employé à la formation d'autres produits.

6. *Distillation avec la chaux caustique. Bussy* distilla l'acide stéarique avec $\frac{1}{4}$ de son poids de chaux caustique en poudre, et il obtint dans le récipient une matière oléagineuse, cristallisant par le refroidissement. Il l'appela

Stéarone. On la purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool. Elle ressemble dans ses propriétés à la margarone, et fond, selon *Bussy*, à + 86°, et, suivant *Redtenbacher*, à + 82°. Elle se dissout plus difficilement que la margarone dans l'alcool et dans l'éther. La stéarone prend naissance aux dépens de l'acide stéarique : 1 atome de carbone se combine avec 2 atomes d'oxygène pour former de l'acide carbonique, qui, à l'état de carbonate calcique, demeure combiné avec l'eau basique de l'acide stéarique ; le reste est de la stéarone.

D'après l'analyse de *Bussy*, confirmée par *Redtenbacher* et *Varrentrapp*, la stéarone se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	66	84,687
Hydrogène....	132	13,655
Oxygène.....	1	1,658

Poids atomique : 6031,84. Formule : $C^{33} H^{66} + O$. La stéarone est à la margarone ce que, par exemple, l'oxyde cuivreux est à l'oxyde cuivrique : pour chaque atome d'oxygène, il renferme le double d'atomes de carbone et d'hydrogène de ce que contient la margarone.

7. En faisant fondre l'acide stéarique avec l'*acide phosphorique anhydre*, on l'altère, d'après les expériences d'*Erdmann*, comme l'acide margarique. Ce produit de transformation, semblable à la margarane, se compose, selon *Erdmann*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	68	80,674
Hydrogène.....	132	13,009
Oxygène.....	4	6,317

Poids atomique : 6331,84. Si l'on arrivait à démontrer que ce produit n'est pas identique avec la margarane, on pourrait l'appeler *stéarane*.

L'acide stéarique et l'acide margarique sont actuellement préparés en grand dans les fabriques de bougies dites stéariques. Ce mode d'application fut d'abord indiqué par *Gay-Lussac ;* mais *de Milly* réussit le premier à l'exécuter avantageusement en grand. Voici à quoi se réduit le procédé : On prend de la graisse de mouton aussi dure que possible, et on la saponifie à la température de l'ébullition avec de l'hydrate calcique et un peu d'eau ; la stéarine, ainsi qu'une partie de l'élaïne, se saponifient, pendant que la glycérine se dissout dans l'eau. Le produit de saponification est insoluble dans l'eau, et on le dépouille de la glycérine par le lavage. L'élaïne non saponifiée se mêle au savon calcique insoluble. On décompose ce dernier par de l'eau et de l'acide sulfurique, à la température de l'ébullition : les acides gras et l'élaïne se rassemblent à la surface, pendant que le sulfate calcique se mêle à la liqueur. On dépouille les acides gras de l'acide sulfurique, d'abord par le lavage à l'eau, puis par la fusion avec une liqueur obtenue en dissolvant du tartre brut dans du carbonate potassique ou sodique jusqu'à saturation. Par la pression, on dépouille les acides gras de l'acide oléique et de l'élaïne; on opère d'abord à une température basse, puis successivement à une température de plus en plus élevée, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une masse qui fond entre + 56° et 57°. L'expression complète est l'opération la plus importante. La masse pure, exprimée en dernier lieu, est cristalline, en grosses lamelles. Si l'on s'en sert pour fabriquer des bougies, celles-ci prennent une texture feuilletée et deviennent cassantes. Pour prévenir cet inconvénient, *de Milly* imagina d'employer l'acide arsénieux, dont l'addition fait que la masse présente l'aspect de la cire. Mais ces bougies répandent, pendant la combustion, une odeur arsenicale, qui est surtout marquée après la mèche éteinte et au lumignon fumant. La police sanitaire s'opposa donc à l'emploi de ce moyen. Ayant fait fondre les acides avec de la cire, *de Milly* constata que cette dernière rendait le même service que l'arsenic. Beaucoup de fabricants de bougies stéariques remplacent la cire par un peu de graisse de mouton dure, dont on décèle la présence par l'odeur de la mèche éteinte, mais incandescente. *De Milly* perfectionna la fabrication des bougies de plusieurs autres manières. Ainsi, il inventa la mèche tordue de telle sorte que, pendant la combustion, elle s'infléchit du même côté et se consume complétement, et sans qu'on ait be-

soin de la moucher. De plus, avant que de l'introduire dans la masse, il tord la mèche quelquefois sur elle-même, afin que, pendant la combustion, le bout allumé se déroule de manière à empêcher que le bord supérieur de la lumière ne dépasse le niveau du côté opposé à l'inflexion. Il trempe préalablement la mèche dans une solution d'acide borique, et la dessèche; la cendre fondue par l'acide se détache du sommet de la mèche à l'état de petits globules. Mais ce dernier moyen n'est plus employé depuis qu'on est parvenu à dépouiller, sans addition de base, les acides gras de toute trace d'acide sulfurique à l'aide du tartrate potassique; il ne se produit ainsi d'autre cendre que celle de la combustion des fils de coton de la mèche, et qui est enlevée par le courant d'air. Les bougies stéariques, préparées dans de bonnes fabriques, éclairent mieux que les bougies de cire, mais elles brûlent plus vite. Elles coûtent environ moitié moins que les bougies de cire, et peuvent les remplacer parfaitement. Seulement, au moment où elles brûlent, on ne peut pas les déplacer comme les bougies de cire, sans que la masse fondue, qui s'accumule dans la petite cavité au-dessous de la mèche, se déverse. Avec l'acide oléique et l'élaïne, rebuts des fabriques, on prépare du savon. La glycérine n'a pas encore trouvé d'application.

Acide oléique (*acidum oleicum*) (1).

L'acide oléique doit son nom à l'huile (en latin *oleum*), qui est une combinaison de cet acide avec l'oxyde lipylique, constituant la partie fluide des huiles végétales non siccatives et de la graisse animale.

A cause de son altérabilité à l'air, on n'a eu pendant longtemps sur cet acide que des notions inexactes. C'est pourquoi l'analyse de *Chevreul* et les résultats obtenus par d'autres chimistes ne s'ac-

(1) Voyez la note de la page 308.

Sur l'acide oléique et l'acide élaïdique, par A. Laurent. (Annales de chimie, t. LXV, p. 149.)

Action de l'acide nitrique sur l'acide oléique, par Laurent. (Annales de chimie, t. LXVI, p. 15.)

Sur la formation des acides oléique et margarique dans le traitement des graisses par l'acide nitrique, par Bussy et Lecanu. (Journal de pharmacie, t. XII, p. 605.)

(*Note du traducteur.*)

cordaient pas entre eux. *Bromeis*, étudiant l'acide oléique du beurre, crut que cette altérabilité caractérisait plus particulièrement cet acide. Enfin, il résulte des recherches entreprises en 1845 par *Gottlieb*, sous la direction de *Redtenbacher*, que l'acide oléique n'était pas encore jusqu'alors connu à l'état de pureté.

L'acide oléique se retire, en grande quantité, des bougies stéariques, et on peut ainsi se le procurer à bas prix. Mais il est mêlé de beaucoup d'oléate lipylique, et renferme, en outre, une partie d'acide margarique et d'acide oléique en dissolution. Pour le purifier, on le fait d'abord bouillir avec une lessive de potasse caustique (contenant $\frac{1}{4}$ de son poids de potasse caustique), jusqu'à ce que l'oléate lipylique soit complétement transformé en oléate potassique et en glycérine; on sépare ensuite l'acide oléique par l'acide chlorhydrique. Pour le débarrasser de l'eau mère, on le lave bien à l'eau, et on l'expose pendant quelques jours à la température de + 4° ou même à 0° : la majeure partie des acides gras solides cristallise, d'où l'acide liquide est exprimé à la même température. Par une addition d'alcool froid de 0,84 densité, on dissout l'acide oléique, et on continue à y ajouter de nouvelles portions jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien. Après la séparation des acides gras solides, à l'aide du refroidissement et de la pression, tout ce qui reste se dissout d'ordinaire. En refroidissant la solution alcoolique à 0° ou à quelques degrés au-dessous, les acides solides cristallisent. On décante la liqueur, et on chasse l'alcool par la distillation : l'acide oléique reste dans la cornue, et vient surnager à la surface de l'eau. Cet acide oléique est un mélange formé d'acide pur avec de l'acide jaune ou jaune brunâtre, altéré par suite des manipulations à l'air.

En temps d'hiver, on en opère facilement la séparation : il suffit d'exposer le mélange à une température de — 6° à — 14° : l'acide pur cristallise, tandis que l'acide altéré reste liquide. On déverse la partie liquide, et on exprime le résidu solide dans une presse refroidie. La matière ainsi exprimée, on la fait fondre, puis on la refroidit jusqu'au point de solidification, et on l'exprime de nouveau. On répète cette opération à plusieurs reprises. A chaque opération, on obtient un produit de plus en plus blanc et brillant, jusqu'à ce qu'enfin il offre l'aspect de l'acide stéarique exprimé. Mais l'acide oléique ainsi préparé n'est pas encore pur : après sa fusion, il faut le mêler avec un peu d'alcool, et le faire

solidifier à une température de — 6° à — 7° : il cristallise en aiguilles blanches, brillantes, qu'on exprime encore une ou deux fois, pour plus de sûreté. Enfin, on le dessèche dans le gaz acide carbonique ou dans le vide.

On reconnaît que l'acide oléique est pur lorsqu'il ne fond pas au-dessous de + 14°. Déjà *Chevreul* avait découvert la propriété qu'a l'acide oléique de cristalliser; mais il ne pensa pas que l'acide cristallisé fût différent de l'acide liquide.

On peut aussi extraire l'acide oléique des savons fabriqués avec les huiles d'olives, d'amandes, de navette, et d'autres huiles non siccatives. Voici comment on procède : On coupe le savon en tranches aussi minces que possible, on le dessèche complétement dans un endroit doucement chauffé, et on y verse de l'alcool froid anhydre, qui dissout l'oléate alcalin et laisse l'acide margarique (1). On sépare l'alcool par la distillation : l'oléate reste dans la cornue. On le dissout dans l'eau, on filtre au besoin, on le mêle avec un peu d'ammoniaque caustique (afin de saturer complétement tout l'alcali), et on le précipite par le chlorure barytique. L'oléate barytique ainsi obtenu est bien lavé à l'eau. Ce précipité est une combinaison des deux acides avec la baryte; le sel à acide altéré est plus soluble dans l'alcool que le sel à acide non altéré. La découverte de ce fait est due à *Gottlieb*, qui réussit à préparer l'acide oléique pur.

D'après le précepte de ce chimiste, on fait bouillir jusqu'à saturation le précipité desséché avec de l'alcool médiocrement concentré; puis on filtre la liqueur bouillante, et on l'abandonne au refroidissement. On répète cette opération jusqu'à dissolution du sel barytique. Par le refroidissement, l'oléate barytique cristallise pendant que le sel à acide altéré reste en dissolution, qui est jaune, tandis que les cristaux sont incolores. Comme la partie du sel qui n'a pu se dissoudre fond dans la liqueur bouillante, il ne faut pas opérer la solution au feu libre, parce que le produit fondu pourrait être chauffé jusqu'à décomposition. La liqueur décantée, qui a donné des cristaux par le refroidissement, on la distille jusqu'à réduction de moitié. Par le refroidissement, elle donne

(1) Si l'on emploie de l'éther au lieu d'alcool, on sépare encore plus sûrement le margarate alcalin, parfaitement neutre. Dans le cas contraire, l'éther enlève un peu d'acide margarique.

encore des cristaux. Le sel barytique ainsi obtenu, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant, afin de l'avoir pur. On introduit ensuite le sel dans un flacon qu'on remplit entièrement d'une solution aqueuse chaude d'acide tartrique, et qu'on bouche sur-le-champ : on le maintient à la même température jusqu'à ce que tout le sel barytique soit décomposé, et pour cela il faut ajouter l'acide tartrique en excès.

L'acide séparé vient surnager incolore à la surface du liquide. On l'enlève avec une pipette, et on l'introduit aussitôt dans de petits vases de verre soufflés à la lampe; après quoi on les ferme aussitôt, le plus près possible de l'acide, en étirant le col à la lampe. Si on veut auparavant le débarrasser de toute trace d'eau mère, qu'il ne dissout d'ailleurs pas, il faut opérer avec de l'eau bouillie et refroidie dans un vase bouché, qui doit avoir été préalablement rempli de gaz acide carbonique ou d'hydrogène; car l'acide jaunirait immédiatement en absorbant l'oxygène de l'air.

L'acide oléique ainsi préparé a les propriétés suivantes : il est incolore, insipide et inodore. En le dissolvant jusqu'à saturation dans de l'alcool anhydre, et refroidissant la solution à 0° ou à quelques degrés au-dessous, on l'obtient cristallisé en longues aiguilles blanches, qui se conservent bien dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et dans l'air, jusqu'à + 14°, qui est leur point de fusion. Au-dessus de cette température, l'acide oléique devient liquide, et commence aussitôt à jaunir. L'acide liquide ne se solidifie qu'à — 4°; il se contracte alors tellement, que la partie solidifiée se fendille et laisse suinter de l'acide liquide. A l'état solide, il est dur. Son poids spécifique est au-dessous de 0,9. *Chevreul* trouva le poids spécifique de l'acide oléique mêlé d'acide oxydé = 0,898, à + 18°. Le poids spécifique de l'acide pur doit donc être moins élevé. Il ne réagit pas, pas même en dissolution dans l'alcool, sur le papier de tournesol; mais dès qu'il a jauni au contact de l'air, il rougit le papier de tournesol. Il se dissout un peu dans l'eau, de manière qu'après sa précipitation par un acide plus fort, il en reste une certaine quantité en dissolution dans la liqueur; mais on peut l'en extraire par l'éther. Agité avec de l'eau à + 20°, l'acide oléique se dissout. Si l'acide est coloré, on obtient néanmoins une solution aqueuse incolore; mais la solution éthérée devient jaunâtre par l'évaporation à l'air. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

D'après les analyses de *Gottlieb*, l'acide oléique, tant liquide qu'à l'état de sels, se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide liquide.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	36	79,162	36	76,640
Hydrogène.....	66	12,056	68	12,025
Oxygène.....	3	8,782	4	11,335

Poids atomique : $= 3416,16$. Formule : $C^{36} H^{66} O^{3} = \overline{O}l$. L'acide liquide est $= \dot{H} + \overline{O}l$; il a pour poids atomique 3528,64, et renferme 3,188 d'eau. Il fait donc une exception à la règle établie à propos de l'acide margarique, savoir, que pour ce dernier le nombre des atomes d'hydrogène est le double de celui du carbone.

Ceux qui ont analysé l'acide oléique avant *Gottlieb* y ont trouvé, comme on pouvait s'y attendre, une plus grande quantité d'oxygène. *Chevreul* y trouva 5 atomes d'oxygène, *Varrentrapp* et *Bromeis*, 4 atomes, mais toujours avec une plus forte proportion d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Chevreul, qui ne connaissait pas le moyen d'obtenir l'acide oléique et l'acide margarique parfaitement purs, dressa, par des expériences directes, un tableau qui permet, par l'indication des points de fusion, d'apprécier les quantités relatives d'acide oléique et d'acide margarique en mélange. Je communique ici ce tableau, en faisant seulement observer que l'acide oléique de *Chevreul* se compose de mélanges accidentels d'acide oléique pur et d'acide oléique altéré au contact de l'air.

Acide oléique.	Acide margarique.	Se trouble à	Se fige à	Acide oléique.	Acide margarique.	Point de fusion.	Acide oléique.	Acide margarique.	Point de fusion.	Acide oléique.	Acide margarique.	Point de fusion.
99	1	+2°	0°	74	26	35,5	49	51	44,3	24	76	49,5
98	2	7	+2°	73	27	36	48	52	44,5	23	77	49,8
97	3	7	3	72	28	36,5	47	53	45	22	78	50
96	4	7,5	5	71	29	37	46	54	45	21	79	50
95	5	9,5	7	70	30	37,5	45	55	45,7	20	80	50,2
94	6	11	8	69	31	38	44	56	46	19	81	50,3
93	7	15	9	68	32	38,5	43	57	46,3	18	82	50,7
92	8	15	10	67	33	38,7	42	58	46,5	17	83	51
91	9	16	14	66	34	39	41	59	46,5	16	84	51,5
90	10	21	17	65	35	39,5	40	60	46,7	15	85	51,8
89	11	25	18	64	36	39,7	39	61	47	14	86	52
88	12	26	21	63	37	40	38	62	47,7	13	87	52
87	13	26	24	62	38	40,3	37	63	47,7	12	88	52,5
86	14	27	25,5	61	39	41	36	64	47,8	11	89	52,5
85	15	28	(1) 26,5	60	40	41	35	65	48	10	90	53
84	16	30	27,5	59	41	41,7	34	66	48	9	91	53
83	17	30	28,5	58	42	42	33	67	48	8	92	53,2
82	18	32	29,5	57	43	42	32	68	48,2	7	93	54
81	19	32	30,5	56	44	42,2	31	69	48,3	6	94	54
80	20	32,5	31,5	55	45	42,5	30	70	48,5	5	95	54
79	21	35	32	54	46	43	21	71	48,5	4	96	54,2
78	22	35	33	53	47	43,5	22	72	48,5	3	97	54,7
77	23	36	34	52	48	43,7	23	73	48,7	2	98	55
76	24	36	34,5	51	49	44	24	74	49,2	1	99	55
75	25	36,5	35,5	50	50	44	25	75	49,5			

Oléates. Ces sels, formés par l'acide oléique pur, n'ont pas encore été étudiés, et on ne s'est pas davantage assuré si, en traitant l'acide oléique par l'alcali, comme d'ordinaire, en faible excès, on obtient une combinaison dans laquelle l'acide serait déjà plus ou moins altéré au contact de l'air. Cependant on peut préparer les oléates purs en traitant l'oléate barytique par un sulfate de la base que l'on veut combiner à l'acide oléique pur; on réduit le mélange en poudre fine, on y verse de l'alcool de 0,833, on bouche bien le flacon, et on fait digérer le tout à une douce chaleur; il se forme du sulfate barytique, et l'oléate ainsi obtenu se dissout dans l'alcool, qu'on chasse ensuite par la distillation dans un courant de gaz hydrogène exempt d'air. Les oléates jusqu'à présent

(1) A partir de ce nombre, les degrés sont des points de fusion.

étudiés sont des mélanges accidentels, formés par la combinaison d'une base avec l'acide pur et l'acide altéré.

Ces sels s'obtiennent à l'état neutre et à l'état de bisels. Plusieurs sels terreux et métalliques sont basiques. Les sels neutres, à base alcaline, sont solubles dans l'eau; et, par l'addition d'un autre sel soluble, ils sont moins complétement précipités de leur solution aqueuse que les stéarates et les margarates. Leur solution devient visqueuse par la concentration, et finit par se dessécher en une masse tout à fait amorphe. Les oléates à excès d'acide sont insolubles et liquides. Les oléates se dissolvent à froid dans l'alcool anhydre et dans l'éther : ils se distinguent par là aisément des margarates et des stéarates, qui y sont insolubles.

Oléates potassiques. a. *Sel neutre*, $\dot{K}\,\overline{O}l$. On l'obtient en mêlant une dissolution d'oléate, débarrassée de margarate par le procédé indiqué plus haut, avec de l'hydrate, du carbonate ou du chlorure potassique, jusqu'à ce que l'oléate potassique se sépare. On le place sur un papier, on le laisse égoutter, on l'exprime, on le sèche, et on le dissout dans trois à quatre fois son poids d'alcool anhydre, qui laisse sans le dissoudre le sel employé à la précipitation. On évapore lentement la dissolution alcoolique; pendant l'évaporation, on obtient quelquefois des cristaux d'oléate potassique. Desséché, ce sel est incolore, facile à réduire en poudre, presque inodore, d'une saveur amère et en même temps alcaline. Mêlé avec deux fois son poids d'eau, il se gonfle en une gelée transparente, et, par l'addition d'une nouvelle quantité d'eau égale à la première, il se transforme en une liqueur sirupeuse et étirable en fils. Étendu d'une plus grande quantité d'eau, il conserve sa limpidité; mais après un espace de temps assez long, il paraît déposer du suroléate mucilagineux. A l'air humide, il se liquéfie lentement, et absorbe jusqu'à 1,66 fois son poids d'eau. 1 partie de ce sel et 1 partie d'alcool de 0,821, mêlées ensemble à la température de + 13°, ne se combinent pas. Mais à + 50°, l'oléate se dissout complétement; la dissolution commence à se troubler à + 40°,5, elle forme à + 30° une masse ayant la consistance d'une bouillie épaisse, et se solidifie à + 12°. Une dissolution faite à chaud de 1 partie de sel dans 2 parties d'alcool conserve sa limpidité à + 12°, et laisse déposer quelques cristaux à + 10°; la solution restante renferme alors 46,4 parties de sel sur 100

d'alcool. 100 parties d'éther dissolvent, à l'aide de l'ébullition, 3,43 parties de sel, et la liqueur refroidie ne se trouble pas.

b. *Bioléate*, $\dot{K}\,\overline{O}l^2$. On l'obtient en mêlant 100 parties d'acide oléique avec une dissolution de 8,9 de potasse anhydre, c'est-à-dire avec 10 parties environ d'hydrate potassique fondu, dissous dans 400 parties d'eau, et faisant digérer ce mélange à une douce chaleur. Le sel se présente sous forme d'une masse gélatineuse, qui peut être mêlée avec mille fois autant d'eau sans être dissoute ni décomposée. La masse mucilagineuse est difficile à enlever du filtre. Le bioléate potassique est soluble dans l'alcool, tant à froid qu'à chaud; la dissolution rougit la couleur du tournesol; mais quand on verse de l'eau dans la liqueur rouge, elle repasse au bleu, quoiqu'il ne se forme point de précipité visible.

Oléate sodique, $\dot{N}a\,\overline{O}l$. On le prépare, comme le sel potassique, en employant le savon de soude, ou en dissolvant l'acide dans une solution de soude caustique en excès. Le sel forme une gelée insoluble dans la liqueur alcaline, même chaude, et durcit pendant le refroidissement. On le retire du liquide, on le broie et on l'exprime; après quoi on le traite, comme le sel potassique, par l'alcool. En abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, le sel reste sous forme d'une masse solide, translucide, cassante, et facile à détacher du verre. Il est incolore, a peu d'odeur, et une saveur alcaline. Il se dissout facilement dans 10 parties d'eau à + 12°. Il attire l'humidité atmosphérique, mais sans tomber en déliquescence. L'eau n'en précipite point de bioléate, du moins dans un court espace de temps. A froid, il ne se dissout pas dans 5 parties d'alcool de 0,821, et la dissolution ne s'opère qu'incomplétement à l'aide de la chaleur; 10 parties d'alcool le dissolvent à chaud, mais à + 32° la solution commence à se troubler. A la température de + 13°, 100 parties d'alcool ne retiennent en dissolution que 4,84 parties d'oléate sodique. 100 parties d'éther bouillant ne dissolvent que 2 parties de ce sel, et pendant le refroidissement la liqueur se trouble; à + 10°, elle ne tient en dissolution que 1,14 partie, qui renferme un grand excès d'acide oléique, et la liqueur rougit le tournesol. — Le *bioléate sodique* existe, mais il n'a pas été examiné.

Oléate ammonique, $\dot{N}\dot{H}^4\,\overline{O}l$. Il prend naissance quand on mêle de l'acide oléique avec de l'ammoniaque caustique; la combinaison

s'opère de suite avec dégagement de chaleur, et le sel se dépose sous forme gélatineuse, mais se dissout complétement si l'on étend la liqueur d'eau. La dissolution se trouble et perd de l'ammoniaque par l'ébullition.

Oléate barytique. Le sel *neutre*, $\dot{B}a\overline{O}l$, s'obtient, soit en combinant, à l'aide de l'ébullition, l'acide oléique avec l'hydrate ou même le carbonate barytique, soit en précipitant le chlorure barytique par l'oléate sodique. Il se présente sous forme d'une poudre insoluble dans l'eau, incolore, insipide, soluble en petite quantité dans l'alcool bouillant. — L'acide oléique en dissolution alcoolique dissout l'oléate barytique, et donne ainsi naissance à un sel avec grand excès d'acide. L'oléate barytique se dissout aussi dans une quantité déterminée d'acide oléique; mais ces sels acides n'ont pas été examinés.

La combinaison de l'acide oléique pur avec la baryte se dépose d'une solution de sel neutre dans l'alcool bouillant de 0,84 à 0,85 poids spécifique : elle forme des écailles cristallines déliées, d'un blanc de neige, fusibles dans la solution alcoolique saturée bouillante, et se prenant, par le refroidissement, en une masse d'un blanc laiteux. C'est jusqu'à présent le seul sel connu formé par l'acide oléique pur.

Les sels suivants se préparent par voie de double décomposition, c'est-à-dire en mêlant les dissolutions bouillantes d'oléate sodique et d'un sel soluble de la base respective. L'*oléate strontique* est pulvérulent comme le sel barytique. L'*oléate calcique* est incolore, pulvérulent, et fusible à une douce chaleur. L'*oléate magnésique* se présente sous forme de grains blancs et demi-translucides, qui se ramollissent entre les doigts. L'*oléate zincique* est blanc, pulvérulent, fusible au-dessous de + 100°. L'*oléate cobaltique* se dépose difficilement; il est bleu verdâtre, et verdit à l'air comme l'hydrate cobaltique. L'*oléate niccolique* est une poudre vert pomme, qui se dépose difficilement. L'*oléate cuivrique* est vert, et si facile à fondre, qu'il commence déjà à se liquéfier quand on l'expose aux rayons directs du soleil. L'*oléate chromeux*, obtenu par voie de précipitation, est violet; il reste longtemps mou, et finit par se durcir à l'air.

Oléates plombiques. a. Sel neutre, $\dot{P}b\overline{O}l$. On l'obtient, tant par double décomposition qu'en faisant fondre un mélange de 100

parties d'acide oléique avec 42 d'oxyde plombique. La masse ainsi obtenue est grise et translucide; elle se ramollit entre les doigts, et fond à + 65° environ. L'alcool de 0,823 la dissout assez facilement à l'aide de l'ébullition. L'éther dissout l'oléate plombique très-lentement à froid; la dissolution s'opère au contraire très-promptement à la température de l'ébullition, et si l'on a soin de remuer le mélange sans cesse. La dissolution est limpide, et le résidu a conservé sa neutralité. L'huile de térébenthine et celle de pétrole le dissolvent aussi, et la dissolution, saturée à chaud, se prend par le refroidissement en une masse gélatineuse. Lorsqu'on prépare le sel neutre par voie de précipitation, au moyen de l'acétate plombique, il contient de l'eau combinée, et se présente sous forme d'une masse jaune, mucilagineuse et gluante. Fondu sans eau, avec de l'oxyde plombique, l'oléate neutre ne se combine pas avec une nouvelle quantité de base.

b. Bisel, $\dot{P}b\,\overline{O}l^2$. On l'obtient en faisant fondre 100 parties d'acide oléique avec 19,6 parties d'oxyde plombique. Au-dessus de + 25°, la combinaison est liquide comme une huile; au-dessous de cette température, c'est une masse molle, résinoïde. L'alcool bouillant n'en dissout qu'une très-petite quantité; par le refroidissement, une grande partie de ce qui était dissous se dépose à l'état de sel neutre, en laissant de l'acide oléique dissous dans l'alcool. L'éther dissout ce sel plombique à la température ordinaire; mais il le décompose aussitôt en un sursel soluble et en un soussel insoluble, dont la composition varie. Les huiles de térébenthine et de pétrole dissolvent le sursel sans décomposition, et la liqueur ne se trouble pas par le refroidissement.

Oléate argentique, $\dot{A}g\,\overline{O}l$. C'est un précipité blanc peu stable. Il ne tarde pas à prendre une couleur foncée; il y a réduction d'argent pendant que l'acide se suroxyde aux dépens de l'oxyde argentique.

Transformations de l'acide oléique. Il y a peu de corps qui donnent naissance à un aussi grand nombre de produits de transformations acides que l'acide oléique. On en connaît jusqu'à présent vingt-six, obtenus par voie indirecte, et peut-être en découvrira-t-on encore d'autres par des moyens nouveaux.

1. *Oxydation à l'air.* L'acide oléique a, comme nous l'avons vu, la propriété d'absorber l'oxygène de l'air et de jaunir. Le produit

de transformation diffère suivant qu'il a été obtenu à la température ordinaire, ou à + 100°. Dans le premier cas, l'oxygène augmente de quantité : pour chaque atome d'oxygène d'absorbé, il y a 2 atomes d'hydrogène d'éliminé. La moitié de l'oxygène sert à la formation de l'eau, et l'autre entre en combinaison avec l'acide. A + 100°, l'acide oléique perd aussi du carbone, de sorte que pour chaque atome d'oxygène il y a 2 atomes de carbone employés à la production de l'acide carbonique, tandis que 2 atomes d'hydrogène forment de l'eau; ainsi, de tout l'oxygène absorbé, le $\frac{1}{6}$ reste dans l'acide, et les $\frac{5}{6}$ servent à la formation de l'acide carbonique et de l'eau.

a. *Transformation de l'acide oléique à la température ordinaire.* L'action, d'abord rapide, diminue ensuite et paraît cesser à un certain degré entre le nouveau produit et l'acide non altéré. *Bromeis* trouva que, mis en contact avec de l'oxygène, l'acide oléique en absorbe en très-peu de temps vingt fois son volume; il se colore en jaune, en jaune brun, et prend un caractère électro-négatif plus prononcé : il rougit fortement le papier de tournesol, et acquiert une saveur amère, qui laisse dans la gorge une sensation de brûlure qui persiste longtemps. *Bromeis* le prit pour un acide particulier, différent de l'acide oléique, et appartenant au beurre d'où il l'a extrait. Il l'appela *acide butyroléique.* Nous l'appellerons

Acide olanique. Cet acide n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté parfaite. *Gottlieb* le sépara de la solution alcoolique de l'oléate barytique, après que l'oléate pur s'était déposé en écailles cristallines. Après l'évaporation de l'alcool, il reste un sel barytique brun, poisseux, d'une odeur rance, et contenant 14,28 à 15,63 pour cent de baryte. Par l'addition de l'acide chlorhydrique, il se sépare un acide rouge brun, oléagineux, visqueux, d'une odeur et saveur rance, et ayant une réaction acide sur le papier de tournesol. Il s'attache aux doigts, et ne se solidifie pas à — 14°. Il ne se dissout pas dans l'eau, et, après l'avoir fait bouillir avec de l'eau dans une cornue, le produit de la distillation possède à peine des traces de cette odeur rance que conserve l'acide bouilli. Cependant il perd peu à peu, surtout après la dissolution dans une lessive de carbonate potassique, et après la précipitation par l'acide chlorhydrique, l'odeur et la saveur rance, ce qui semble indiquer un degré plus avancé de la transformation. La solution alcoolique,

mêlée d'eau, devient d'un blanc laiteux, et la liqueur ne s'éclaircit pas.

L'acide olanique est très-soluble, même dans l'alcool hydraté et dans l'eau-de-vie ordinaire. Sa couleur paraît tenir à des mélanges étrangers; car après l'avoir, à différentes reprises, dissous dans l'alcool et l'avoir précipité par l'eau, il devient de plus en plus pâle. *Gottlieb* essaya de déterminer la composition de cet acide; mais au lieu de l'acide ainsi préparé, il analysa l'acide oléique, laissé en minces couches, pendant plusieurs jours, au contact avec l'air; et le résultat de l'analyse s'accorda très-bien avec la formule $\dot{H} + C^{36} H^{64} O^{4}$. L'acide analysé déposa des cristaux d'acide oléique, à une température de — 6° à 8°. Ce n'est donc qu'un mélange d'acide oléique et d'acide olanique, dont la vraie composition est encore inconnue.

Les *olanates* sont encore peu connus. L'acide olanique, séparé de l'acide oléique par la baryte et l'alcool, se dissout facilement en jaune brun dans une solution de carbonate sodique avec dégagement de gaz acide carbonique. En évaporant la solution à une douce chaleur, et traitant le résidu sec par l'alcool, il reste du carbonate sodique, et la liqueur renferme de l'olanate sodique qui se dépose, après l'évaporation de l'alcool, sous forme d'une masse amorphe, fendillée, demi-transparente. Le sel se dissout facilement dans l'eau; la solution exerce une faible réaction alcaline sur le papier de tournesol, devient épaisse par l'évaporation spontanée, mais sans être gélatineuse, et finit par laisser une masse fendillée d'une saveur très-amère, suivie d'un arrière-goût âcre. *Gottlieb* traita une solution alcoolique de l'acide qu'il avait analysé, avec un peu d'ammoniaque, et y ajouta du nitrate argentique : il se forma un précipité blanc et floconneux, qui ne se décomposa pas dans la liqueur, comme cela a lieu pour l'oléate argentique. Il trouva ce précipité composé de $\dot{A}g + 3\, C^{36} H^{64} O^{4} + 3\, \dot{H}$. La formation de l'acide olanique est la cause du rancissement des huiles. Il serait important d'avoir une connaissance plus exacte de ses propriétés et de sa composition.

b. *Transformations de l'acide oléique à l'air*, à + 100°. A cette température, le gaz oxygène s'absorbe plus promptement, en même temps qu'il se dégage du gaz acide carbonique. L'acide se colore, et prend bientôt une odeur rance. L'acide ainsi produit, on pourrait l'appeler

Acide olénique. Gottlieb, qui découvrit cette production, analysa l'acide oléique, exposé pendant cinq heures au contact de l'air à + 100°, et lui trouva la composition $\dot{H} + C^{34} H^{64} O^{4}$. L'acide oléique avait donc perdu 2 atomes de carbone et 1 atome d'eau pour 1 atome d'oxygène d'absorbé. Cependant l'expérience n'avait pas été faite de manière à s'assurer si la transformation était achevée, ou si, par un traitement prolongé à + 100°, on aurait pu la pousser plus loin. Les propriétés et les combinaisons de l'acide olénique n'ont pas été examinées de plus près.

Il est clair que l'acide oléique, étudié avant *Gottlieb* et exposé sous différentes températures à l'action de l'air, était un mélange d'acide oléique avec les acides olanique et olénique.

2. *Action des corps halogènes.* Les recherches de *Frémy* indiquent que l'acide oléique échange de l'hydrogène contre un corps halogène, et qu'il se produit par là des acides chloré et bromé, qui n'ont pas été examinés.

3. *Action de l'acide sulfurique concentré.* L'acide oléique se combine facilement et sans décomposition avec l'acide sulfurique concentré. La solution ainsi obtenue est précipitée par l'eau ; mais on n'a pas encore examiné si l'acide oléique a éprouvé un changement ; à chaud, il y a décomposition : la masse noircit avec dégagement de gaz acide sulfureux.

En parlant de la transformation de l'acide margarique par l'acide sulfurique concentré, j'ai dit que *Frémy*, en traitant l'huile d'olive par l'acide sulfurique, avait obtenu, par l'addition de l'eau, un sulfacide copulé, contenant tout à la fois de l'acide oléique et de l'acide margarique, et qui donnait avec l'eau, à des températures différentes, des produits de décomposition différents.

a. *Action de l'eau à la température ordinaire.* L'acide liquide, séparé par voie d'expression de l'acide paramargarique, reçut de *Frémy* le nom d'*acide méta-oléique.* Mais comme il n'est pas isomère avec l'acide oléique, nous l'appellerons

Acide oléonique. Il contient très-peu d'acide paramargarique en dissolution, et la petite quantité qui peut s'y trouver cristallise à une température de — 2° à — 3°.

L'acide oléonique est liquide, d'une teinte jaune, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool, mais assez soluble dans l'éther. Il est si peu soluble dans l'alcool, qu'on peut, à l'aide de

ce véhicule bouillant, enlever toutes les traces d'acide margarique qui pourraient s'y trouver. Cette propriété le distingue nettement de l'acide oléique.

D'après les analyses de *Frémy*, l'acide oléonique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	36	76,679	36	74,272
Hydrogène	68	12,025	70	11,996
Oxygène	4	11,336	5	13,732

Poids atomique : 3528,64. Formule : $C^{36} H^{68} O^{4} = \bar{O}leo$. L'acide libre est $= \dot{H} + \bar{O}leo$; son poids atomique est 3641,12, et il contient 3,089 pour cent d'eau. L'acide anhydre est isomère avec l'acide oléique hydraté ; il résulte de la combinaison des éléments de 1 atome d'eau avec 1 atome d'acide oléique, circonstance que *Frémy* devait ignorer, car, lors de la découverte de l'acide oléonique, on ne connaissait pas encore la composition exacte de l'acide oléique.

Oléonates. Ils ressemblent beaucoup aux oléates. Les sels neutres à base alcaline peuvent être obtenus cristallisés, quoiqu'avec peine. Les bisels, ainsi que les sels terreux et métalliques, sont insolubles. Au reste, on n'en sait rien, si ce n'est qu'ils ont une tendance signalée à former des sursels, et que la plupart sont des hydrates contenant 1 atome d'eau de combinaison pour 2 atomes de sel.

b. *Décomposition par l'eau bouillante.* Le mélange d'acides gras, ainsi séparé, se compose d'acide piotique solide et d'un acide gras liquide, que *Frémy* a nommé *acide hydro-oléique*, et que nous appellerons

Acide paraoléonique, parce qu'il est isomère avec l'acide oléonique. Bien qu'on puisse l'obtenir par l'expression de l'acide piotique, il est cependant plus commode d'employer l'alcool, qui ne dissout guère à froid l'acide piotique. On déverse la liqueur de dessus l'acide piotique non dissous, et on l'expose, de 24 à 48 heures, à une température inférieure à 0° ; il se dépose encore des traces d'acide piotique. Puis on filtre la liqueur et on l'évapore : l'acide paraoléonique reste sous forme d'une huile un

peu jaunâtre. Il a une odeur faiblement éthérée, peut-être due à l'influence de l'alcool. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il contient 1 atome d'eau basique, et a le même poids atomique et la même composition que l'acide oléonique.

Les *paraoléonates* ressemblent aux oléonates, même pour la tendance qu'ils ont à fixer 1 atome d'eau pour 2 atomes de sel. La seule différence indiquée par *Frémy* consiste en ce que les paraoléonates à base alcaline sont beaucoup plus solubles dans l'eau que les oléonates.

L'*acide sulfoléonique* est un acide sulfurique copulé, qu'on obtient, d'après *Frémy*, en dissolvant l'acide oléonique dans l'acide sulfurique concentré; il se développe tant de chaleur, que le nouveau produit se décomposerait sans des mesures de précaution particulières. Il faut donc entourer l'acide sulfurique d'un mélange réfrigérent, et ajouter l'acide oléonique par petites portions successives. En mêlant la combinaison avec l'eau, l'acide sulfoléonique se sépare et vient surnager à la surface de l'eau, qui renferme une certaine quantité d'acide sulfurique. Par le lavage avec de petites quantités d'eau, on enlève toute l'eau mère acide. L'acide sulfoléonique ainsi lavé est alors soluble dans l'eau, et peut former avec les bases des sels particuliers. Mais en étendant la solution de beaucoup d'eau, et l'abandonnant à elle-même, l'acide sulfurique et l'acide oléonique se séparent l'un de l'autre : ce dernier vient nager à la surface du liquide. En chauffant la liqueur jusqu'à l'ébullition, et la faisant bouillir quelques instants, il se sépare de l'acide paraoléonique. D'après les analyses de *Frémy*, l'acide sulfoléonique se compose de $2\,\overline{\mathrm{O}}\mathrm{leo} + \dot{\mathrm{H}}\,\dddot{\mathrm{S}}$.

Les acides oléoniques et paraoléoniques donnent, par la *distillation sèche*, les mêmes produits de décomposition : tout l'oxygène de l'acide se porte sur 2 atomes de carbone pour former 2 atomes d'acide carbonique, pendant que le carbone restant s'unit à l'hydrogène pour former des huiles volatiles, qui passent en même temps avec l'eau basique. Cependant une partie des acides se décompose de manière à donner naissance à des produits empyreumatiques.

Le produit de distillation renferme une petite quantité d'acide non altéré, qui est séparé par l'agitation avec une lessive alcaline

étendue. La masse oléagineuse non dissoute, on la rectifie, et on arrête la distillation à quelques degrés au-dessus de + 100°, parce que le résidu de la cornue n'est alors en grande partie qu'une huile empyreumatique.

Le liquide qui passe, on le déshydrate par le chlorure calcique, et on le rectifie de nouveau. Dès que le point d'ébullition, qui continue à s'élever, est arrivé à + 90°, on change de récipient, et on reprend la distillation jusqu'à ce que le point d'ébullition commence à dépasser + 110°; après, on l'arrête.

Par ces distillations fractionnées, et en recueillant chaque fois séparément le produit qui passe, on peut obtenir deux huiles volatiles, dont l'une bout à + 55°, et l'autre à + 110°. Le reste est un mélange des deux.

La première huile, *Frémy* l'a nommée *oléène*, et la dernière, *élaène*.

L'*oléène* est incolore, mobile, d'une odeur pénétrante, nauséabonde, presque arsénicale. Elle est plus légère que l'eau, et bout à + 55°. Elle se compose de carbone et d'hydrogène, sans oxygène. Le nombre des atomes d'hydrogène est le double de celui du carbone. *Frémy* trouva la densité de la vapeur = 2,9, ce qui s'accorde avec le rapport de 12 volumes de vapeur de carbone et 24 volumes d'hydrogène, le tout condensé en 4 volumes. Dans ce cas, l'oléène se compose de $C^{12} H^{24}$. Elle est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique ne l'attaque pas. Le chlore s'y combine en formant un produit d'une odeur éthérée, qui n'a pas été étudié.

L'*élaène* ressemble, par son aspect, son odeur et ses autres propriétés, tout à fait à l'oléène ; son point d'ébullition est à + 110°. Elle a la même composition en centièmes, mais sa vapeur pèse 4,09, ce qui donne 12 volumes de vapeur de carbone et 32 volumes de gaz hydrogène condensés en 4 volumes; de là $C^{16} H^{32}$. L'élaène est insoluble dans l'eau, et moins soluble dans l'alcool que l'oléène, tandis qu'elle se dissout autant dans l'éther que celui-ci. Elle se combine avec le chlore en donnant lieu à un dégagement de gaz acide chlorhydrique; le composé qui en résulte est liquide et d'une odeur éthérée. D'après *Frémy*, il est formé de $C^{9} H^{18} Cl$. Mais si pendant sa formation il se dégage du gaz acide chlorhydrique, la composition indiquée ne peut pas être exacte. L'acide sulfurique n'altère pas l'élaène.

La production de cette huile volatile fait supposer que 1 atome d'acide oléique donne naissance à $C^{34} H^{64}$. Si les chiffres indiqués sont exacts, on pourra admettre que de 2 atomes d'acide oléique résultent 3 atomes d'oléène et 2 atomes d'élaène.

4. *Action de l'acide nitreux et de l'acide sulfureux*. Les acides exercent sur l'acide oléique une action catalytique remarquable; sans en altérer la composition élémentaire, ils le changent en un acide cristallisable, qui a des propriétés toutes différentes de celles de l'acide oléique. L'action est bien plus rapide avec l'acide nitreux qu'avec l'acide sulfureux. Ce singulier phénomène a été découvert par *Boudet*; ce qui l'y avait conduit, ce fut une observation de *Poutet*, relative à l'examen de l'huile d'olive falsifiée avec l'huile de pavot. *Poutet* avait dit qu'en dissolvant à froid 6 parties de mercure dans 7 ½ parties d'acide nitrique de 1,35 densité, et agitant pendant cinq à six heures (tous les quarts d'heure) 2 parties de cette solution avec 96 parties d'huile d'olive pure, on obtient une masse tellement épaisse, qu'au bout de vingt-quatre heures on peut retourner le vase sans qu'elle s'écoule. *Boudet*, essayant d'expliquer ce phénomène, trouva, par des expériences convenablement faites, que le nitrate mercurique n'y prend aucune part active, mais que la petite quantité d'acide nitreux qui se forme pendant la préparation du sel mercuriel, et qui reste en solution dans la liqueur, est l'unique cause de cet épaississement; car il se produit aussi en faisant arriver dans l'huile l'acide rouge provenant de la distillation sèche du nitrate plombique. Il trouva, en outre, que la stéarine reste tout à fait inaltérée dans l'huile, et que la transformation ne porte que sur l'élaïne ou la partie liquide de l'huile. Il constata encore que ce phénomène n'a pas lieu avec les huiles siccatives, et que la preuve de *Poutet*, fondée sur la plus ou moins grande solidité que l'huile d'olive est susceptible de prendre, fait seulement voir si elle est plus ou moins mêlée avec une huile non siccative. Il retira ensuite l'élaïne de l'huile d'olive, la solidifia à l'aide de l'acide nitreux, la lava à l'eau pour la dépouiller des traces d'acide nitrique, et la saponifia avec la potasse caustique. Il traita ce savon comme pour la préparation des sels précédents, et obtint un acide gras solide particulier, qu'il nomma *acide élaïdique*. *Boudet* comprit très-bien que cette transformation était analogue à celle de l'amidon en sucre de raisin par l'acide sulfurique. Bien que cette opinion fût d'abord contestée, *Got-*

tlieb la confirma, en démontrant par l'analyse que l'acide élaïdique est isomère avec l'acide oléique.

Acide élaïdique. Nous avons vu dans ce qui précède que *Boudet* extrait l'acide élaïdique de l'acide oléique, encore en combinaison avec l'oxyde lipylique. La matière solide, en laquelle il transforma ainsi l'huile liquide, il l'appela *élaïdine*, d'où le nom de l'acide.

H. Meyer fit voir qu'on peut préparer l'acide élaïdique avec l'acide oléique libre. A cet effet, il fit arriver dans de l'acide oléique ordinaire non purifié le gaz qui se dégage quand on dissout, à une douce chaleur, l'amidon dans de l'acide nitrique très-concentré. Au bout de cinq minutes, l'opération fut arrêtée, et l'acide oléique refroidi dans un mélange d'eau froide. Une demi-heure après, il s'était pris en une masse feuilletée cristalline, douée d'une odeur rance. On le fit bouillir avec de l'eau pour le débarrasser de quelques traces d'acide nitreux libre, on le dessécha, et on le fit dissoudre dans son volume d'alcool chaud. Au bout de 12 heures, dans un endroit frais, il se déposa en cristaux incolores, brillants, feuilletés ; l'eau mère en donna une nouvelle quantité par l'évaporation ; enfin il resta une eau mère rouge, ne donnant plus de cristaux. *Gottlieb* fit la même expérience avec de l'acide oléique pur incolore, et ce dernier se changea complétement en acide élaïdique pur, sans mélange de matière rouge, rance, non cristalline, provenant, dans les expériences de *Meyer*, de l'emploi de l'acide oléique impur.

Pour transformer l'acide oléique en acide élaïdique, il suffit d'une quantité extrêmement petite d'acide nitreux; mais moins on en emploie, plus il faut de temps pour que la transformation soit complète. Pour solidifier la partie liquide de l'huile d'olive, c'est-à-dire l'oléate lipylique, *Boudet* se servit de $\frac{1}{2}$ à 3 pour cent d'acide nitreux. *Gottlieb* trouva qu'en mêlant du nitrate plombique avec un peu d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau, y versant de l'acide oléique en quantité 200 fois plus grande que l'acide nitreux contenu dans le sel plombique, et abandonnant le mélange pendant quelque temps dans un flacon rempli et bouché, tout l'acide oléique se change peu à peu en acide élaïdique. Il traita, de plus, l'acide oléique avec de l'acide nitrique à + 50°, sans remarquer aucune réaction. Mais en plongeant dans l'acide nitrique un morceau de cuivre, pour déterminer la formation

de l'acide nitreux (par le contact de l'oxyde nitrique à l'air), il vit que l'acide nitreux était absorbé par l'acide oléique, qui, au bout d'un quart d'heure, se changea en une huile épaisse, tombant au fond de l'acide nitrique. Cette huile était une combinaison de l'acide oléique avec l'acide nitreux. Dépouillée par le lavage de quelques traces d'acide nitrique et du nitrate cuivrique, on y versa 20 fois son volume d'acide oléique, qui se changea ainsi complétement en acide élaïdique.

La méthode la plus facile pour préparer l'acide élaïdique consiste à introduire dans un flacon de l'oléate barytique purifié par de l'alcool, à y verser de l'eau, à y ajouter la quantité d'acide nitrique rouge fumant nécessaire pour saturer la baryte, et à abandonner le flacon au repos. L'acide oléique se sépare, et ne tarde pas à subir l'action de l'acide nitreux contenu dans l'acide nitrique rouge; il se produit de l'acide élaïdique incolore, qui se ramasse à la surface de la liqueur. D'ordinaire, la transformation n'est pas complète. Il est donc avantageux d'exprimer le produit entre des doubles de papier brouillard, qui s'imbibe de l'acide oléique non altéré. On le dissout dans l'alcool pour le faire cristalliser.

L'acide élaïdique est incolore, cristallin, insipide et inodore. Dissous dans l'alcool, il cristallise en lamelles qui ressemblent à celles de l'acide stéarique. Fondu, il se fige entre + 44° et + 45°. Dans une atmosphère exempte d'oxygène, on peut le distiller sans altération. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et moins soluble dans l'éther.

Laurent et *Meyer* déterminèrent la composition en centièmes de l'acide élaïdique, mais sans en calculer exactement le rapport atomique. *Gottlieb*, confirmant les analyses de ses prédécesseurs, démontra que l'acide élaïdique a la même composition et le même poids atomique que l'acide oléique. J'y renvoie par conséquent. Formule : $C^{36} H^{66} O^{3} = \overline{E}ld$. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + \overline{E}ld$.

Les *élaïdates*, comme les oléates, sont neutres, acides ou basiques. Il n'y a de solubles dans l'eau que les sels neutres à base alcaline. De même que pour les sels précédents, leurs solutions se décomposent par l'eau; il se précipite des bisels en écailles fines, brillantes.

L'*élaïdate potassique*, $\dot{K}\,\overline{E}ld$, et l'*élaïdate sodique*, $\dot{N}a\,\overline{E}ld$,

s'obtiennent en dissolvant l'acide bouillant dans un excès de carbonate alcalin, évaporant la solution jusqu'à siccité, et épuisant le résidu par de l'alcool bouillant qu'on filtre ; par un refroidissement lent, il se dépose quelquefois en aiguilles, mais ordinairement en lames qui sont surtout grandes et brillantes pour le sel sodique. Ils sont un peu plus solubles dans l'éther que dans l'alcool.

Élaïdate ammonique, $\dot{A}m\,\bar{E}ld$. Il cristallise en écailles, après avoir dissous l'acide élaïdique dans l'alcool, et mêlé la solution avec de l'ammoniaque caustique en excès. Il est un peu soluble dans l'éther.

Avec les *terres* et les *oxydes métalliques*, on obtient des précipités par voie de décomposition double. Le *sel argentique* est un peu soluble dans l'eau, aussi bien que dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans l'ammoniaque caustique, et cette solution dépose, dans un endroit froid, de petits prismes incolores.

Les *transformations de l'acide élaïdique* sont, en grande partie, encore à étudier. A l'état fondu, il s'oxyde à l'air. Par l'action de l'acide nitrique bouillant, il donne les mêmes acides que l'acide oléique. Nous y reviendrons plus bas.

Gottlieb maintint l'acide élaïdique, étendu en couche mince, pendant 14 jours, à + 65°. Cet acide perdit dans cet intervalle la faculté de se solidifier et de cristalliser. Il s'était changé en une huile épaisse, un peu jaunâtre, d'une odeur rance, et qui paraissait être un peu volatile ; car en laissant l'acide, chauffé à + 65°, pendant quelque temps couvert d'une cloche de verre froide, on en voyait les parois se tapisser de gouttelettes oléagineuses, d'une odeur tout à la fois rance et légèrement aromatique. Étendu en couches minces sur une lame de verre, l'acide fondu se dessèche et durcit, ce qui indique une altération progressive. On n'a pas examiné les propriétés chimiques de l'acide élaïdique altéré à l'air. *Gottlieb* l'analysa après 14 jours d'exposition à l'air, et le trouva composé de $C^{36}\,H^{66}\,O^{8}$. Mais on ne s'est pas assuré si c'est un composé $= \dot{H} + C^{36}\,H^{64}\,O^{7}$, ou un mélange de deux ou trois corps.

L'eau mère rouge qu'on obtient pendant la préparation de l'acide élaïdique avec l'acide oléique brut laisse, par l'évaporation, un acide gras rouge foncé, demi-liquide, qui ne paraît être que de l'acide olanique séparé de l'acide oléique pur.

5. D'après les expériences de *Varrentrapp*, en faisant *fondre avec de l'hydrate potassique* l'acide oléique brut ou l'acide élaïdique, on obtient un autre acide gras, qui n'avait pas jusqu'ici reçu de nom. Nous l'appellerons

Acide éléique. Pour obtenir cet acide, on mêle l'acide oléique brut avec 3 parties d'hydrate potassique préalablement dissous dans un peu d'eau, et on chauffe le mélange dans un vase d'argent, au-dessus d'un feu très-faible et en agitant continuellement, jusqu'à ce que l'hydrate potassique entre en fusion sans le concours de l'eau. La chaleur doit être augmentée très-lentement, afin que la masse ne noircisse pas, mais qu'elle devienne seulement jaune brunâtre. Au moment où toute la masse est fondue, il se manifeste un dégagement de gaz hydrogène; après que ce dégagement a cessé, on ôte le vase de dessus le feu, et, après un refroidissement convenable, on y ajoute de l'eau chaude par petites portions; la potasse libre se dissout pendant qu'il se sépare de l'éléate potassique à la surface de la liqueur; on le dissout dans l'eau pure, et on l'en précipite par du sel marin, ce que l'on répète plusieurs fois jusqu'à ce que la masse (savon) soit tout à fait incolore.

On dissout cette masse dans l'eau pure, et en la traitant par l'acide chlorhydrique on sépare l'acide éléique, qu'on lave bien à l'eau, et qu'on dissout dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il se dépose sous forme d'une bouillie composée d'écailles minces, qu'on exprime bien, et qu'on fait cristalliser de nouveau. Le premier dépôt fond à + 56°, et il faut le faire cristalliser itérativement jusqu'à ce que le point de fusion soit devenu fixe, à + 62°.

L'acide éléique cristallise en lamelles incolores, brillantes, semblables aux cristaux d'acide stéarique, et formant, après la dessiccation, une masse d'un blanc de neige, facile à réduire en poudre. Il est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'alcool bouillant, et assez soluble dans l'éther.

D'après l'analyse de *Varrentrapp*, l'acide éléique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	32	78,091	32	75,338
Hydrogène.....	60	12,163	62	12,125
Oxygène.....	3	9,746	4	12,537

Poids atomique : = 3078,24. Formule : $C^{32} H^{60} O^{3} = \overline{E}le$. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + \overline{E}le$; il a pour poids atomique 3190,72, et renferme 3,525 pour cent d'eau.

En comparant la composition de cet acide avec celle de l'acide oléique, on trouve que l'acide oléique perd, par la fusion avec l'hydrate potassique, $C^{4} H^{6}$, composé qui constitue l'élément combustible de l'acide acétique, et qui, pendant la fusion, a produit du gaz hydrogène et de l'acétate potassique. C'est pourquoi on peut obtenir cet acide en distillant la liqueur alcaline décantée avec de l'acide sulfurique. Dans les expériences de *Varrentrapp*, il se développait un peu de gaz acide carbonique, en sursaturant l'alcali avec l'acide sulfurique, et il restait dans la cornue un peu de suroxalate potassique.

Éléates. Ils ressemblent à la plupart des sels précédents. Les éléates neutres à base alcaline se dissolvent dans l'eau, et cristallisent dans l'alcool. Les sursels sont insolubles dans l'eau. On ne connaît encore que les éléates suivants :

Éléate sodique, $\dot{N}a\ \overline{E}le$. Il cristallise dans l'alcool sous forme de paillettes fines, d'un éclat soyeux.

Éléate barytique, $\dot{B}a\ \overline{E}le$. En mêlant le sel sodique avec le chlorure barytique en solution alcoolique, il cristallise en paillettes brillantes, non fusibles dans l'eau bouillante.

Éléate argentique, $\dot{A}g\ \overline{E}le$. Préparé, comme le précédent, dans des solutions alcooliques chaudes, il se dépose en grains faciles à laver, mais qui se dissolvent en même temps un peu dans l'eau. Il est aussi un peu soluble dans l'alcool, de manière qu'avant de décanter l'eau mère de dessus le précipité grenu, il faut le mêler avec un peu d'eau et le rafraîchir beaucoup. En mêlant les solutions à froid, le sel argentique se prend en gelée.

On n'a pas encore essayé de traiter l'acide oléique avec le *suroxyde plombique puce*, ni avec l'*acide phosphorique anhydre*.

6. Effet de la *distillation avec la chaux anhydre*. En distillant l'acide oléique avec un quart de son poids de chaux, on obtient du carbonate calcique et une huile volatile. *Bussy* le prépara, mais sans l'analyser. Il l'appela *oléone*. On ne peut rien conclure des recherches qu'il avait entreprises avec l'acide oléique brut.

7. Par la *distillation sèche*, on détruit l'acide oléique; il se forme plusieurs produits volatils, qui n'ont pas été examinés : ce sont des gaz combustibles, des huiles et des acides gras volatils, mêlés d'un peu d'acide oléique non altéré. Suivant *Chevreul*, on peut distiller l'acide oléique dans le vide, sans altération.

Le produit de distillation oléagineux renferme généralement trois acides, dont l'un est connu depuis longtemps sous le nom d'*acide sébacique* (*acidum sebacicum*), et que nous appellerons *acide pyroléique*. Les deux autres acides, dont il sera parlé à l'article Produits de décomposition de l'acide oléique par l'acide nitrique, sont l'*acide caprinique* et l'*acide capranique* (*acide caprylique*).

Acide pyroléique (*acide sébacique*). Cet acide s'obtient par la distillation sèche, tant de l'acide oléique que de l'oléate lipylique. Mais on ne peut pas le préparer avec les acides margarique, stéarique et élaïdique, ni en général avec les huiles ou graisses qui ne renferment pas d'oléate lipylique.

On peut l'obtenir directement par la distillation d'huiles, de graisse et de beurre, sans qu'il soit nécessaire d'en extraire d'abord l'acide oléique, à moins qu'on n'ait sous la main, ce qui est préférable, l'acide oléique, produit en grand dans les fabriques de bougies stéariques, et qui fournit le plus abondamment de l'acide pyroléique. Il passe, dans le récipient de l'eau acide, des acides gras et des huiles empyreumatiques. On fait bouillir le produit de la distillation avec de l'eau, et on le filtre bouillant. Le premier décoctum se prend d'ordinaire en masse par le refroidissement, à cause des nombreux cristaux d'acide pyroléique qui se forment. On répète la décoction jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus rien par le refroidissement.

Les cristaux ainsi obtenus, faiblement colorés et doués d'une odeur empyreumatique, on les dissout dans une quantité de lessive de carbonate alcalin suffisante pour saturer complétement l'acide; on fait bouillir la liqueur jusqu'à décoloration avec du charbon animal, on la filtre, et on lave le charbon à l'eau froide. Le liquide filtré, incolore, on l'évapore au bain-marie jusqu'à sic-

cité, on pulvérise le résidu, et on le traite à une douce chaleur par de l'alcool anhydre, qui enlève les caprinate et capranate potassiques. Le sel insoluble qui reste, on le dissout dans l'eau, on chauffe la solution jusqu'à l'ébullition, on la mêle avec de l'acide chlorhydrique en faible excès, et on laisse refroidir : l'acide pyroléique se dépose. S'il n'est pas encore tout à fait blanc, on pourra le décolorer, soit par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante, soit par la sublimation, opérée comme pour l'acide benzoïque.

L'acide pyroléique cristallise de deux manières : en aiguilles fines incolores, ou en longues lamelles minces, ressemblant tout à fait aux cristaux d'acide benzoïque. Après la dessiccation, il est léger et volumineux. Il a une faible odeur empyreumatique, et une saveur piquante, un peu aigrelette. Il renferme de l'eau basique qu'il n'abandonne pas, et, par la chaleur, il ne perd rien de son poids. Il fond à + 127°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Chauffé avec précaution au-dessus du point de fusion, on peut le sublimer. Sa vapeur excite la toux comme la vapeur benzoïque, mais elle est toujours accompagnée d'une odeur de graisse brûlée. Au début de la sublimation, et tant que le vase est encore froid, il se dépose sous forme de poudre; mais bientôt après il forme des lamelles minces, blanches. On réussit rarement à le sublimer de manière à ne laisser que des traces de charbon. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante, et se prend par le refroidissement en une masse feutrée d'aiguilles fines, d'où l'on peut facilement exprimer l'eau mère. L'eau froide n'en dissout que des traces. Il se dissout facilement dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et volatiles. Comme l'acide benzoïque, on peut le traiter, à la température de l'ébullition, par l'acide nitrique, sans qu'on le décompose d'une manière sensible; mais on ignore s'il ne produit pas dans ce cas, comme l'acide benzoïque, un acide nitrique copulé.

La composition de l'acide pyroléique fut d'abord déterminée par *Dumas*, puis confirmée par les analyses de plusieurs autres chimistes.

L'acide pyroléique anhydre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	10	65,263
Hydrogène.	16	8,673
Oxygène..	3	26,064

Poids atomique : 1151,04. Formule : $C^{10} H^{16} O^3 = p\,\overline{O}l$. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + p\,\overline{O}l$; il a pour poids atomique 1263,52, et renferme 8,902 pour cent d'eau.

Il renferme du carbone et de l'oxygène dans le même rapport que les acides valérianique et angélique. Quant à l'hydrogène, l'acide valérianique en renferme 1 équivalent de plus, et l'acide angélique 1 équivalent de moins que l'acide pyroléique.

Les *pyroléates* ont été peu étudiés. Les sels alcalins et terreux sont solubles dans l'eau, les autres sont précipités par voie de double décomposition.

Pyroléate potassique, $\dot{K}\,p\,\overline{O}l$. Il cristallise, dans une solution concentrée, sous forme de petits cristaux grenus, mamelonnés, qui ne renferment pas d'eau de cristallisation, se dissolvent facilement dans l'eau, et sont insolubles dans l'alcool anhydre. Il n'y a pas de sursel.

En examinant, il y a quarante ans, l'acide pyroléique obtenu par la distillation de la graisse médullaire pure des os, j'avais trouvé que l'alcool anhydre enlève au sel (préparé par la saturation de l'acide pyroléique avec la potasse et par l'évaporation) une partie qui ressemblait au benzoate potassique. L'acide qui en fut retiré par l'acide chlorhydrique, et dissous dans l'eau bouillante, n'était pas précipité par le nitrate mercureux ni par le nitrate argentique, contrairement à ce qui avait lieu pour l'acide retiré du sel insoluble dans l'alcool. J'en avais conclu que le sel extrait par l'alcool avait été ainsi purifié d'un mélange étranger insoluble dans ce véhicule, et que l'acide pur était de l'acide benzoïque. A cette époque, on n'avait pas encore découvert la méthode analytique de combustion pour les corps organiques ; il me fut donc impossible de comparer les deux acides entre eux relativement à leur composition. Le fait fut plus tard expliqué par *Gottlieb*, qui trouva qu'il se forme en même temps de l'acide caprinique et de l'acide capranique, dont les sels potassiques se dissolvent dans l'alcool anhydre.

Pyroléate sodique, $\dot{N}a\,p\,\overline{O}l$. Il cristallise comme le sel potassique, mais il est beaucoup moins soluble.

Pyroléate ammonique, $\dot{A}m\,p\,\overline{O}l$. Il ressemble parfaitement au benzoate ammonique. Le sel neutre est très-soluble dans l'eau; on ne peut l'obtenir que dans une liqueur contenant un excès d'ammoniaque, parce que le sel neutre, même par l'évaporation spontanée, se change en *bisel*, $= \dot{A}m\,p\,\overline{O}l + \dot{H}\,p\,\overline{O}l$, formant des cristaux pennés, peu solubles dans l'alcool.

Pyroléate calcique, $\dot{C}a\,p\,\overline{O}l$. Il est si peu soluble dans l'eau, qu'on peut, par voie de double décomposition, le précipiter dans des solutions concentrées. Par l'évaporation spontanée d'une solution étendue, il cristallise en fines écailles blanches, brillantes, ne contenant pas d'eau de cristallisation.

Le *pyroléate ferrique*, préparé par voie de double décomposition, est un précipité couleur de chair. Traité par du carbonate ammoniacal, il se décompose : une partie du sel ferrique reste en dissolution, tandis qu'une autre partie se change en soussel. La solution est rouge. Le sel neutre fond par la chaleur, et se décompose ensuite en se boursouflant.

Pyroléate plombique, $\dot{P}b\,p\,\overline{O}l$. C'est un précipité blanc qui, traité par de l'ammoniaque, cède une partie de l'acide et laisse un soussel.

Pyroléate cuivrique, $\dot{C}u\,p\,\overline{O}l$. C'est un précipité bleu verdâtre. L'eau mère, soumise à l'évaporation spontanée, forme à la surface une croûte verte de grains cristallins. Le sel fond par la chaleur avant de se décomposer.

Pyroléate mercureux, $\dot{H}g\,p\,\overline{O}l$. Il se précipite, quand on traite une solution de nitrate mercureux, soit par l'acide pyroléique libre, soit par les pyroléates solubles.

Pyroléate argentique, $\dot{A}g\,p\,\overline{O}l$. Il se précipite, comme le sel précédent, sous forme d'une masse caséeuse. Il est anhydre, et donne, par la distillation sèche, de l'argent métallique et un sublimé, qui paraît être de l'acide pyroléique.

Les *transformations* de cet acide n'ont pas été étudiées.

On retire l'acide caprinique et l'acide capranique du sel extrait à l'aide de l'alcool anhydre : on évapore l'alcool, et on distille le

résidu salin avec une quantité convenable d'acide sulfurique, étendu du double de son poids d'eau.

Si l'on préfère obtenir ces acides, en faisant digérer le produit de distillation de la graisse, du beurre ou de l'huile, avec une solution étendue de carbonate sodique, on les a sans doute plus sûrement en dissolution; mais ils sont mêlés d'acide oléique, d'acide pyroléique et d'huiles volatiles. On éloigne ces dernières en faisant bouillir la liqueur décantée, jusqu'à ce que les vapeurs d'eau qui passent n'exhalent plus d'odeur. On verse ensuite la solution dans une cornue, on la mêle avec une quantité d'acide sulfurique à peu près suffisante pour neutraliser l'alcali, et on distille le mélange: les acides caprinique et capranique passent avec l'eau dans le récipient, et il reste, dans la cornue, une solution acide de sulfate sodique, contenant de l'acide oléique et de l'acide pyroléique. On les étend d'eau, et on chauffe à la température de l'ébullition, jusqu'à ce que l'acide gras soit dissous: il cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée bouillante.

L'acide oléique brut, soumis à la distillation, donne moins d'acide pyroléique que l'acide oléique pur, ce qui démontre que les acides olanique et olénique n'en déterminent pas la formation. Mais, dans l'un comme dans l'autre cas, on obtient à peu près la même quantité d'acide caprinique et d'acide capranique. On a lieu de soupçonner que ces acides sont accompagnés d'acide butyrique. La formation de l'acide pyroléique fournit un excellent moyen de reconnaître la présence de l'acide oléique dans une matière grasse: il suffit que les acides margarique et stéarique renferment des traces d'acide oléique, pour donner, à la distillation sèche, un produit qui, bouilli avec de l'eau et filtré, contienne toujours de l'acide pyroléique.

8. *Transformations de l'acide oléique par l'acide nitrique.* Les produits de cette transformation sont si nombreux, qu'il importe de procéder avec ordre dans leur description. En traitant l'acide oléique par l'acide nitrique à la température où la réaction a lieu, on obtient, à des temps différents de l'opération, un grand nombre d'acides, en partie très-volatils, passant avec les vapeurs nitriques, et en partie moins volatils, restant en dissolution dans l'acide nitrique, dans la cornue. *Laurent*, qui soumit le premier l'acide oléique à l'action de l'acide nitrique, obtint ainsi au moins

sept acides dans la cornue, savoir : l'*acide sitique* (acide œnanthique), *acide aboléique* (acide azoléique), *acide subérique*, *acide pimélique*, *acide adipique*, *acide apélaïnique* (acide azélaïnique), et *acide lipique*. Cinq de ces acides étaient auparavant inconnus. Plus tard, *Redtenbacher* trouva que les vapeurs d'acide nitrique entraînent neuf autres acides, savoir : l'*acide capronique*, l'*acide pélargonique*, l'*acide capranique*, l'*acide caprinique*, l'*acide valérianique*, l'*acide butyrique*, l'*acide glycérique*, et l'*acide acétique*. Total : quinze acides. Ces acides sont ici énumérés dans l'ordre de décroissance du nombre de leurs atomes simples, et à peu près dans l'ordre de leur formation.

La multiplicité de ces produits repose sur le grand nombre d'atomes d'hydrogène et de carbone de l'acide oléique. Par l'addition des atomes d'oxygène fournis par l'acide nitrique, ces éléments peuvent donner naissance à plusieurs combinaisons. Ces combinaisons ne se produisent que successivement : d'abord celles qui renferment un grand nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène, puis en se dédoublant elles donnent naissance à des produits qui renferment un moins grand nombre de ces atomes ; de sorte qu'il faut interrompre l'opération de temps en temps, pour séparer les produits ainsi formés. Ceci est surtout vrai pour les produits qui restent en dissolution dans l'acide nitrique. Les produits volatils, entraînés par les vapeurs, se soustraient à l'action de l'acide nitrique. Mais l'étude de ces transformations n'est pas encore épuisée (1). D'abord il faudrait interrompre un plus grand nombre de fois l'action de l'acide nitrique, puis examiner de plus près le produit non dissous, obtenu après chaque interruption ; enfin, il resterait à déterminer la nature des acides qui se forment aux différentes époques de l'opération. On n'a pas non plus dit si l'acide carbonique est au nombre des acides qui prennent ainsi naissance.

Plusieurs de ces acides ont déjà été décrits. Quant aux autres, nous allons en faire ici l'histoire.

(1) Ainsi, par exemple, au début de l'opération, l'acide nitrique produit avec l'acide oléique une réaction très-violente, qui dure quelque temps ; après quoi les deux produits formés ne s'altèrent que d'une manière extrêmement lente. Mais on n'a pas encore cherché à savoir quel est le produit de transformation qui prend si facilement naissance.

A. *Acides qui, pendant la décomposition de l'acide oléique par l'acide nitrique, restent dans la cornue.*

D'après le précepte de *Laurent*, on traite l'acide oléique par son poids d'acide nitrique pur de 1,23 à 1,25 densité, et on chauffe avec précaution. D'abord, il n'y a pas de réaction apparente; mais, au bout de quelques moments, la réaction se manifeste très-violemment; après quoi elle diminue et se ralentit. S'il se développe en même temps de l'acide nitreux, l'acide oléique se transforme en acide élaïdique : la transformation n'est complète qu'au bout de quelques heures. Mais, comme l'acide oléique et l'acide élaïdique sont isomères, cette transformation n'influe pas sur les autres produits. La première réaction, violente, est suivie d'une autre très-lente, et qui exige plusieurs jours pour être achevée.

Acide sitique (*Acidum siticum*) (1).

Cet acide fut découvert par *Pelouze* et *Liebig* dans le vin et l'huile de fusel, obtenue par la distillation de l'alcool. Il s'y trouva combiné avec l'oxyde éthylique, en formant une espèce d'éther (éther œnanthique), dont on reconnaît l'odeur dans les flacons de vin vides, après que tout l'alcool s'est volatilisé. C'est pourquoi on le compara au bouquet ou à l'odeur aromatique qu'exhalent les bons vins, et qui varie suivant les différents crus. On lui donna le nom d'*acide œnanthique* (de οἶνος, vin, et ἄνθος, fleur). Mais, plus tard, *Mulder* trouva que cet acide, d'une odeur presque nauséabonde, se retire également de l'eau-de-vie de grains et de l'huile de fusel qui l'accompagne. Quelques années plus tard,

(1) Voyez : *Sur l'acide œnanthique et l'éther œnanthique*, par Liebig et Pelouze. Annales de Liebig, t. XIX, p. 241.)

Sur l'huile des boissons provenant de la fermentation du blé, par J. Mulder. (Annales de Poggendorff, t. XLI, p. 582.)

Action de l'acide nitrique sur l'acide oléique, par Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LXVI, p. 154.)

Sur quelques produits provenant de la réaction de l'acide nitrique sur l'huile de ricin, par G. Tillay. (Philosophical Magazine, jun. 1841.)

(*Note du traducteur.*)

Laurent découvrit, parmi les produits de transformation de l'acide oléique par l'acide nitrique, un acide qu'il nomma *acide azoléique*, et que *Tilley* considéra comme un degré d'oxydation supérieur de l'acide œnanthique. C'est pourquoi ce dernier fut appelé *acide œnanthyleux*, et l'acide azoléique, *acide œnanthylique*. Je démontrerai plus loin l'inexactitude de cette manière de voir. Au lieu d'acide œnanthique, je proposerai le nom d'*acide sitique*, de σῖτος, blé, parce qu'il accompagne l'huile de fusel de l'eau-de-vie de grains (*fermentoleum siticum*).

La préparation de l'acide sitique s'effectue, d'après *Laurent*, de la manière suivante : On fait digérer pendant quatre à cinq heures 200 à 300 grammes d'acide oléique, avec le même poids d'acide nitrique de 1,25 densité. Il se forme de l'acide sitique, qui reste en dissolution dans la partie non décomposée de l'acide oléique. On déverse ensuite l'acide nitrique, on lave bien les acides gras à l'eau, on les dissout dans le double de leur poids d'alcool concentré, on mêle la solution avec de l'acide sulfurique concentré représentant la moitié du poids des acides gras, et on distille le mélange; l'alcool, par suite d'une action particulière de l'acide sulfurique, se change en oxyde éthylique, qui se combine avec les deux acides gras pour former des combinaisons d'où l'acide sitique seul peut, par la distillation, passer dans le récipient avec les vapeurs alcooliques. Comme il n'est pas très-volatil, on peut, après qu'une bonne partie de l'alcool a passé à la distillation, verser de l'eau dans la cornue, et continuer la distillation jusqu'à ce que les vapeurs d'eau n'entraînent plus de sitate éthylique. La partie qui passe avec l'alcool s'y trouve dissoute, tandis que la partie qui passe avec les vapeurs d'eau ne se dissout pas dans ces vapeurs condensées : la partie dissoute dans l'alcool est précipitée par une addition d'eau. On sépare le précipité de sitate éthylique, et on le fait bouillir avec de la lessive potassique concentrée, qui s'unit à l'acide sitique, pendant que l'oxyde éthylique se combine avec les éléments de l'eau, pour reconstituer de l'alcool qui s'évapore de la liqueur bouillante; en sursaturant la potasse par de l'acide sulfurique étendu ou par de l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sitique.

Voici un mode de préparation à l'aide de l'huile de fusel, qu'on obtient quelquefois en grand dans les fabriques d'eau-de-vie, et sur laquelle nous reviendrons plus bas. On fait bouillir l'huile de fusel

(qui est un mélange d'une huile volatile, de sitate éthylique et d'acide sitique libre) avec une solution de 1 partie d'hydrate potassique dans 3 parties d'eau. On étend ensuite la liqueur d'eau, et on distille dans une cornue jusqu'à ce que les vapeurs aqueuses n'entraînent plus d'huile volatile. En sursaturant ensuite la liqueur alcaline faiblement avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, on précipite l'acide sitique; on le lave, à l'état fondu, avec des portions d'eau renouvelées.

L'acide ainsi obtenu ressemble tout à fait à l'acide oléique; il est incolore, liquide, et nageant sur l'eau. Dans cet état, l'acide sitique renferme de l'eau basique, et, en outre, 1 atome d'eau de combinaison; il a pour poids spécifique 0,881 à + 21°. Mais il perd facilement l'un des atomes d'eau en se prenant en une masse butyreuse. D'après *Pelouze* et *Liebig*, ceci s'opère à + 13°,2; l'acide cependant reste liquide si, par une ébullition préalable, il n'a pas été complétement débarrassé de l'huile de fusel, avec laquelle il reste combiné. En dissolvant l'acide liquide dans l'alcool, et évaporant la solution, on l'obtient, après le refroidissement, irrégulièrement cristallisé sous forme d'une masse molle comme du beurre. Il ne contient alors que de l'eau basique. Chauffé dans une cornue, l'acide liquide perd d'abord l'eau basique; il passe ensuite une partie de l'acide contenant 2 atomes d'eau, et à + 260° il reste de l'acide presque anhydre. Il se solidifie alors à + 31° en prenant un aspect demi-transparent, non cristallin, et noir comme du beurre. Au-dessus de + 260°, il entre en ébullition, et peut être distillé : ce qui passe d'abord est faiblement aqueux; peu à peu le point d'ébullition s'élève, jusqu'à ce qu'il soit devenu stationnaire entre + 293° et + 295°. Il ne passe alors que de l'acide anhydre, d'ordinaire légèrement coloré en jaune par un commencement de décomposition.

L'acide sitique est insipide; son odeur rappelle celle de l'huile de fusel, qui a servi à sa préparation. Il rougit la teinture de tournesol, est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther. Une solution d'acide sitique anhydre dans de l'alcool absolu donne, par l'évaporation spontanée (opérée dans un vase un peu élevé), des cristaux lamellaires d'acide sitique anhydre, semblables aux cristaux d'acide margarique, mais ayant moins d'éclat. On obtient aussi des cristaux d'acide anhydre en dissolvant l'acide hydraté dans l'alcool de 0,833 densité, et abandonnant la

solution à l'évaporation spontanée. Vers la fin de l'opération, il se ramasse, à la surface de la liqueur, une couche d'acide liquide contenant 2 atomes d'eau. *Mulder* a trouvé qu'en mettant un peu d'acide anhydre dans de l'acide liquide, il se sépare de l'eau, en même temps qu'il se produit de l'acide sitique anhydre qui vient nager sur l'eau. Versé sur des fragments de chlorure calcique, l'acide liquide devient également cristallin, et se déshydrate.

D'après les analyses de *Liebig* et *Pelouze*, continuées par *Mulder*, l'acide sitique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	74,380
Hydrogène.....	26	11,474
Oxygène.....	2	14,146

Poids atomique : 1413,92. Formule : $C^{14} H^{26} O^{2} = \overline{S}it$. L'acide solide hydraté est $= \dot{H} + \overline{S}it$; il a pour poids atomique 1526,4, et renferme 7,369 pour cent d'eau. L'acide liquide hydraté est $= \dot{H}\,\overline{S}it + \dot{H}$; il a pour poids atomique 1638,88, et contient 13,727 pour cent d'eau. Suivant *Mulder*, en distillant l'acide sitique et recueillant à part ce qui passe entre + 260° et + 290°, on trouve que ceci est un acide cristallin plus solide que d'ordinaire, et qu'il a pour composition $\dot{H}\,\overline{S}it^{2}$.

On ne saurait avoir une idée exacte de la formation de l'acide sitique, sans connaître les autres produits résultant en même temps de l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique. On comprend aisément que 1 atome d'acide oléique, en absorbant 4 atomes d'oxygène, peut donner naissance à 2 atomes d'acide sitique et 1 atome d'acide butyrique; que, par l'absorption de 7 atomes d'oxygène, il forme 1 atome d'acide sitique, 1 atome d'acide caprique et 2 atomes d'acide carbonique; enfin, que, par l'absorption de 8 atomes d'oxygène, il produit 1 atome d'acide sitique, 2 atomes d'acide valérianique, 2 atomes d'acide carbonique et 2 atomes d'eau.

Sitates. Ils ressemblent, en général, aux sels formés par les acides gras, et sont de véritables savons. Les sitates alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, tandis que les sels terreux et métalliques sont tout à fait insolubles dans l'eau. Cependant quel-

ques-uns se dissolvent dans l'alcool. L'acide sitique décompose les carbonates alcalins à la température de l'ébullition. Après l'évaporation, il reste une masse d'où l'alcool extrait le sitate, qui, après l'évaporation, ressemble à un savon, et offre une réaction alcaline; il se dissout dans un peu d'eau; mais si la solution est trop étendue, il se précipite du bisitate alcalin en cristaux déliés. La tendance à former des sursels est si grande, qu'en mêlant par portions successives une solution alcoolique de sitate sodique avec une solution alcoolique d'un sel terreux ou métallique, la terre ou l'oxyde métallique se précipite avec un excès variable d'acide, pendant que l'alcali devient libre dans la liqueur. L'excès d'acide varie suivant le mélange du sel neutre qui se précipite, et dont la quantité augmente à mesure qu'on continue la précipitation.

Sitate potassique. *a*. Le *sel neutre*, $\dot{K}\,\overline{Si}t$, n'a pas été décrit à l'état sec. *b*. Le *bisel*, $\dot{K}\,\overline{Si}t + \dot{H}\,\overline{Si}t$, cristallise en aiguilles fines, d'un éclat soyeux, par le refroidissement de la solution neutre de l'acide sitique dans une lessive potassique légèrement étendue.

Sitate sodique, $\dot{N}a\,\overline{Si}t$. Il cristallise en belles aiguilles brillantes, d'un blanc argentin. Une solution complétement saturée devient gélatineuse.

Sitate plombique, $\dot{P}b\,\overline{Si}t$. On l'obtient en agitant une solution d'acétate plombique avec de l'acide sitique; il se dépose ensuite un sursel en flocons blancs, qui est insoluble dans l'eau et y fond par la chaleur. Il est soluble dans l'alcool, et cristallise dans une solution saturée à chaud. Le sitate sodique précipite, dans une solution de sucre de plomb, un sursel composé de 2 atomes de base et de 3 atomes d'acide.

Sitate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{Si}t$. Le *sel neutre* se précipite en vert quand on mêle le sitate sodique neutre avec l'acétate cuivrique. Mais, en agitant une solution de ce dernier sel avec de l'acide sitique, on obtient le *sursitate cuivrique*, insoluble et fusible dans l'eau chaude. Il est soluble dans l'alcool, et y cristallise. En broyant le sel fondu et refroidi dans l'eau chaude, et le faisant bouillir dans de l'alcool, on obtient en dissolution un sel composé de 2 atomes de base et de 3 atomes d'acide, et qui se dépose par le refroidissement. Ce qui reste insoluble est un soussel, qu'on n'a pas examiné davantage.

Sitate argentique, $\dot{A}g\,\overline{S}it$. Préparé par voie de double décomposition, c'est un précipité blanc, floconneux, composé de 2 atomes de base et de 3 atomes d'acide.

Transformations de l'acide sitique. Ces transformations ont été peu étudiées. Il est probable que l'acide sitique anhydre, humecté d'alcool absolu et saturé de gaz ammoniac sec, donne naissance, soit à une amide, soit à du sitate ammonique.

Action du chlore. On obtient un *acide chlorositique* particulier, $= C^{14}H^{22}Cl^{4}O^{2}$, en traitant du sitate éthylique par du chlore, et dissolvant le produit dans une lessive potassique; il en est précipité sous forme d'une huile par l'acide chlorhydrique. (Nous en donnerons plus de détails à l'article *Éthers.*)

L'*acide sulfurique concentré*, préalablement bien refroidi, dissout l'acide sitique sans altération. Mais déjà, à une chaleur très-douce, la solution brunit; l'eau en sépare un corps oléagineux, qui vient nager à la surface de la liqueur. Ce corps est l'*acide sitosulfurique* à l'état concentré.

L'acide sitosulfurique est insoluble dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique; mais il se dissout dans l'eau pure. Il forme avec la chaux un sel incolore, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel se dessèche, par la chaleur, en une masse transparente, qui se fendille à la fin. Il s'humecte à l'air, dégage, à la chaleur rouge, de l'acide sulfureux, et laisse du sulfate calcique en résidu. I paraît être $= \dot{C}a\,\dddot{S} + \overline{S}it\,\dddot{S}$. A + 100° il noircit insensiblement, et devient fortement acide.

L'*acide nitrique* n'agit sur l'acide sitique qu'à l'état concentré, et le dissout peu à peu. Il produit ainsi un acide particulier, qui paraît différer des autres acides connus : il se précipite quand on étend la liqueur d'eau, tandis qu'il reste en solution avec plusieurs acides, produits de transformation de l'acide oléique. Pour dissoudre l'acide sitique complétement, il suffit de chauffer de manière à entretenir un faible dégagement de gaz oxyde nitrique par le contact de l'acide nitrique. Si l'on se sert d'un matras à long col, il ne se dégage que du gaz oxyde nitrique; l'eau et l'acide nitrique se condensent dans le col et retombent dans le vase. Au bout de 4 à 5 heures, la solution est achevée. Si l'on étend ensuite la liqueur nitrique de 10 à 12 fois son volume d'eau, elle devient laiteuse; il se dépose lentement une poudre blanche fixe,

qui se tasse solidement au fond du vase. Au bout de plusieurs jours le dépôt est encore incomplet, et il faut bien plus de temps encore avant que la liqueur se soit éclaircie. Pendant la filtration, cette poudre traverse le papier. C'est un acide particulier : mis dans de l'acide nitrique étendu, il tombe au fond. Après avoir décanté l'acide nitrique, et quand on essaye de laver le précipité à l'eau, il reste longtemps en suspension avant de se déposer. Quand on chauffe l'eau jusqu'à l'ébullition, le précipité se tasse, et vient surnager à la surface sans fondre; mais, par le refroidissement, il rentre en suspension dans l'eau. Cet acide se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, et après l'évaporation il reste sous forme d'une matière jaunâtre et transparente. Il se dissout dans l'ammoniaque caustique; la solution, évaporée à une douce chaleur, brunit, et laisse un sel translucide, insoluble dans l'eau. Il se dissout facilement dans l'eau ammoniaquée; et quand on traite cette solution par l'acide chlorhydrique, l'acide en question se précipite à l'état d'une poudre brunâtre, qui se dépose difficilement. Une solution alcoolique de cet acide non altéré donne, avec l'acétate plombique, un précipité blanc.

Quand on sature l'acide nitrique (d'où l'acide précédent a été précipité par l'eau) par de l'ammoniaque, et qu'on traite la liqueur par de l'acétate plombique, on obtient, en combinaison avec l'oxyde plombique, les autres acides, provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique. Mais on ne les a pas examinés davantage.

En faisant fondre l'acide sitique avec l'oxyde plombique brun en excès, on remarque que la combinaison n'a lieu qu'à la température où l'acide sitique commence à se décomposer. Il se manifeste un faible dégagement de gaz, et on obtient un sel plombique qui, étant décomposé à la température de l'ébullition par une solution de carbonate sodique, donne du sitate sodique, reconnaissable à sa cristallisation dans l'alcool et à l'acide sitique, séparé par l'acide chlorhydrique. Les expériences montrent que cet acide ne donne pas naissance à un degré d'oxydation supérieur.

Acide aboléique.

L'*acide aboléique* (*acidum aboleïcum*) a été découvert par *Laurent*, qui l'appela *acide azoléique* (de *azote* et *oléique*), parce que cet acide est produit par l'action de l'acide azotique (nitrique) sur

l'acide oléique. Mais cette dénomination pouvant s'appliquer à beaucoup d'autres corps, doit être rejetée, d'autant plus que l'acide *azoléique* ne renferme pas d'*azote*. Ce même acide a été plus tard appelé *acide œnanthylique;* mais ce nom doit être également rejeté, parce qu'il suppose au radical un degré d'oxydation supérieur qui n'existe pas. Le nom d'*acide aboléique* (du latin *ab*, de, et *oleum*, huile), que nous proposons, ne diffère que d'une lettre de celui d'acide azoléique, donné par *Laurent*.

L'acide aboléique s'obtient difficilement par l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique. Suivant *Laurent*, on fait bouillir l'acide oléique, avec son poids d'acide nitrique de 1,25 densité, dans un vase distillatoire, pendant 12 heures; on renverse de temps à autre le liquide du récipient dans la cornue. Au bout de ce laps de temps, on décante l'acide nitrique refroidi de la partie non dissoute, on y verse une nouvelle quantité d'acide, et on continue comme auparavant. Après avoir répété cette opération 6 à 7 fois, on trouve qu'environ les $\frac{4}{5}$ de l'acide oléique employé se sont changés en d'autres acides qui se sont dissous, et qui ont été décantés avec l'acide nitrique. L'acide aboléique, au contraire, qui est un acide gras, s'est combiné avec le reste d'acide oléique, de manière que dans la partie non dissoute $\frac{1}{5}$ de l'acide oléique se trouve engagé. Ce mélange d'acide gras bien lavé, on le dissout dans l'alcool, on mêle la solution avec de l'acide sulfurique, et on distille, d'après les préceptes indiqués pour la préparation de l'acide sitique. On obtient ainsi de l'aboléate éthylique, que l'on décompose par la potasse, d'après la méthode ci-dessus décrite; en traitant ensuite le composé potassique par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, on sépare l'acide aboléique.

Comme l'acide aboléique peut être volatilisé au moyen des vapeurs d'eau, on peut le séparer de l'acide oléique par la distillation avec l'eau; il se ramasse sur le liquide distillé sous forme d'une huile; mais il passe si lentement, qu'il faut cohober le liquide et répéter la distillation à plusieurs reprises.

Mais cette méthode de préparation est aussi difficile qu'incertaine; car on ne réussit pas toujours à obtenir un produit parfaitement identique. Voici le procédé de *Tilley*, d'après lequel on prépare l'acide aboléique plus sûrement et en plus grande quantité. On traite dans une cornue 1 partie d'huile de ricin par 2 parties d'acide nitrique, préalablement étendue du double de son

poids d'eau; puis on chauffe la cornue doucement. A un certain degré de température, il se manifeste une violente réaction, de sorte qu'il faut aussitôt ôter la cornue du feu. Dès que cette action est passée, on chauffe de nouveau le vase; l'action devient beaucoup plus lente, de façon qu'on peut continuer l'opération pendant plusieurs jours, exactement à la température qui est nécessaire au dégagement du gaz oxyde nitrique. Une partie de l'acide aboléique ainsi formé passe dans le récipient avec les vapeurs d'eau et l'acide nitrique. Il reste à la fin dans la cornue une masse de matière grasse, qu'on dépouille de toute trace d'acide nitrique, en la lavant à plusieurs reprises dans l'eau. On verse ensuite de l'eau dans la cornue, et on distille, en ayant soin de remplacer cette eau de temps en temps, jusqu'à ce que les vapeurs aqueuses ne déposent plus d'acide aboléique. On réunit ensuite les différentes portions d'acide, et on les rectifie encore une fois avec de l'eau. L'acide ainsi produit est liquide, et contient un peu d'eau, qu'on enlève en le plaçant sur des morceaux d'acide phosphorique vitreux; on le sépare par la décantation.

La solution qui reste dans la cornue, après la distillation de l'acide aboléique, dépose, par le refroidissement, beaucoup d'acide subérique.

Bussy a indiqué un autre mode de préparation, qui consiste à soumettre l'huile de ricin à la distillation sèche; il se produit une huile volatile, qu'on rectifie sur une lessive d'hydrate potassique, comme nous le dirons plus amplement à l'article *Huile de ricin*. Cette huile volatile a la propriété de se convertir en acide aboléique, par la distillation avec son poids d'acide nitrique, préalablement étendu du double de son poids d'eau. Il se dégage en même temps du gaz oxyde nitrique; l'acide aboléique passe peu à peu avec l'eau dans le récipient; on le traite ensuite d'après la méthode indiquée. (Voir la transformation de l'huile de ricin par la distillation sèche.)

L'acide aboléique a les propriétés suivantes : il est liquide, incolore, et ressemble à une huile. Son odeur rappelle un peu celle de la sueur; elle devient plus marquée par la chaleur, et persiste très-longtemps aux doigts. Sa saveur est âcre et piquante. Il bout à + 148°, et, sans dépasser le point d'ébullition, finit par se boursoufler en noircissant et éprouvant une prompte altération. Il vaut donc mieux le distiller avec de l'eau. Il est inflammable, et

brûle avec une flamme fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; ces solutions rougissent le papier de tournesol.

D'après les analyses concordantes de *Tilley* et *Bussy*, dont celle de *Laurent* s'éloigne très-peu, l'acide aboléique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	69,467	14	64,663
Hydrogène.....	26	10,716	28	10,743
Oxygène	3	19,817	4	24,594

Poids atomique : = 1513,92. Formule : $C^{14} H^{26} O^{3}$ = Abo. L'acide liquide est = $\dot{H}$ + $\bar{A}$bo ; il a pour poids atomique 1626,40, et renferme 6,196 pour cent d'eau.

L'huile volatile, que l'acide nitrique change en acide aboléique, se compose de $C^{14} H^{28} O^{2}$. Elle est donc à l'acide aboléique ce que l'huile d'amandes amères est à l'acide benzoïque. Il se forme 1 atome d'acide aboléique hydraté par l'absorption de 2 atomes d'oxygène, dont 1 atome entre dans la composition même de l'acide, tandis que 1 atome se combine avec 2 atomes d'hydrogène de l'huile pour former de l'eau.

Aboléates. Ils ressemblent en général aux sels des acides gras. Les aboléates neutres à base alcaline sont solubles dans l'eau ; ceux à base terreuse alcaline sont beaucoup moins solubles, et les autres sont insolubles.

Aboléate potassique, $\dot{K}$ $\bar{A}$bo. C'est une masse savonneuse amorphe, transparente.

Aboléate barytique, $\dot{B}a$ $\bar{A}$bo. On l'obtient en saturant à la température de l'ébullition une solution alcoolique étendue avec du carbonate barytique, et filtrant la liqueur bouillante. Par le refroidissement, le sel se dépose en écailles nacrées ou en lamelles, qui sont un peu solubles dans l'alcool froid et dans l'eau. Suivant *Bussy*, 100 parties d'alcool de 0,86 ne dissolvent pas plus de 0,255 parties de ce sel. Il est insoluble dans l'éther. Bien qu'il soit inodore, il devient cependant odorant quand on le tient longtemps dans la main; les doigts exhalent alors une odeur de morue, par suite du développement de l'acide libre.

Aboléate plombique, $\dot{P}b\,\bar{A}bo$. Il se prépare et cristallise comme le sel barytique. Par voie de double décomposition, il se précipite une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau.

Aboléate cuivrique, $\dot{C}u\,\bar{A}bo$. On l'obtient en laissant l'acide aboléique longtemps en contact avec une solution aqueuse d'acétate cuivrique : l'acide s'évapore et se sépare de l'oxyde cuivrique pour former un sel vert, cristallisé en aiguilles d'un éclat soyeux.

Aboléate argentique, $\dot{A}g\,\bar{A}bo$. Il se précipite en flocons blancs.

Les *transformations de l'acide aboléique* n'ont pas été étudiées. Suivant *Tilley*, le sel argentique, soumis à la distillation sèche, donne une huile volatile et une matière grasse solide, qui n'ont ni l'un ni l'autre les propriétés d'un acide. La matière grasse solide se dépose en cristaux aciculaires, par le refroidissement d'une solution alcoolique chaude. Ces produits n'ont pas été autrement examinés.

Acide pimélique (1).

Le nom de cet acide vient de πιμελή, graisse. On l'obtient pur, selon *Laurent*, en faisant bouillir pendant 12 heures 200 à 300 grammes d'acide oléique avec un poids égal d'acide nitrique : on cohobe de temps en temps le liquide distillé. On décante ensuite l'acide nitrique, on traite la partie non dissoute avec autant d'acide nitrique que la première fois, et on continue également l'ébullition pendant 12 heures. On répète cette opération 6 ou 7 fois, de manière qu'il ne reste plus que $\frac{1}{5}$ de l'acide oléique non dissous. On réunit les portions décantées d'acide nitrique, et on évapore jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un quart de la liqueur. On abandonne ce résidu pendant 12 heures au repos; il se dépose de l'acide subérique. On exprime cet acide, on recueille le liquide, on mouille l'acide subérique d'eau froide, on l'exprime de nouveau, on mêle cette liqueur à la première, et on évapore; on refroidit le vase de temps à autre pour enlever l'acide subérique qui se dépose. On

(1) Voyez : *Action de l'acide nitrique sur l'acide oléique*, par Laurent. (Annales de chimie et de physique, t. LXVI, p. 154.)

Action de l'acide nitrique sur les acides stéarique et oléique, et les produits qui en résultent, par Bromeis. (Annales de Liebig, t. XXXV, p. 86.)

(*Note du traducteur.*)

reconnaît cet acide à ce qu'il forme des grains qui sont mous sous la pression avec une tige de verre. Peu à peu il se manifeste d'autres grains, mais ceux-ci sont durs comme du sable : ils constituent l'acide pimélique. Celui-ci est d'abord mêlé d'acide subérique, qu'on enlève facilement par la suspension et la lévigation dans l'eau. Par une nouvelle évaporation, on obtient encore de l'acide pimélique; mais il cristallise si lentement, que le dépôt ne peut être regardé comme achevé qu'au bout de trois jours. Il ne faut pas pousser l'évaporation au delà d'un certain degré, parce que la liqueur renferme d'autres acides plus solubles, dont il sera question plus loin, et qui ne se déposent qu'après l'acide pimélique.

L'acide pimélique granuleux est mêlé d'acide subérique qu'on peut enlever par un prompt lavage à l'alcool froid, qui dissout sur-le-champ l'acide subérique, et n'agit que très-lentement sur les grains d'acide pimélique. On le purifie ensuite en le dissolvant dans l'eau bouillante, et le faisant cristalliser par le refroidissement.

L'acide pimélique cristallise en grains durs, de la grosseur d'une tête d'épingle, qui présentent sous le microscope une texture rayonnée. Il a une saveur plus franchement acide que l'acide subérique; il ne s'altère pas à l'air, fond à + 114°, suivant *Laurent*, et à + 134°, suivant *Bromeis*. Après la fusion, il se forme des groupes de cristaux rayonnés, tandis que l'acide subérique forme de longues aiguilles disposées en croix. A une chaleur plus forte, l'acide pimélique se sublime en aiguilles ayant une disposition penniforme; et à une température plus élevée encore, il distille à l'état liquide et vient se solidifier dans le récipient. Il se dissout à + 18° dans 35 parties d'eau; il se dissout dans beaucoup moins d'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement. A chaud, il se dissout dans l'alcool, dans l'éther, et dans l'acide sulfurique concentré.

D'après l'analyse de *Laurent*, confirmée par *Bromeis*, l'acide pimélique se compose de :

	Acide anydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	7	59,200	7	52,546
Hydrogène.....	10	7,025	12	7,483
Oxygène.....	3	33,775	4	39,971

Poids atomique : 888,24. Formule : $C^7 H^{10} O^3 = \overline{P}im$. L'acide cristallisé est $\dot{H} + \overline{P}im$; il a pour poids atomique 1000,72, et renferme 11,24 pour cent d'eau, qu'on peut éliminer par des bases.

Pimélates. On ne les a guère étudiés. L'acide pimélique appartient à la classe des acides gras, et donne des sels solubles avec les alcalis, les terres alcalines, et avec les bases métalliques les plus fortes. Par voie de double décomposition, il donne des précipités avec les sels ferrique, plombique, cuivrique et argentique. Cependant, d'après *Bromeis*, le pimélate alcalin ne forme pas de précipité avec le sulfate cuivrique. Ce chimiste analysa le sel argentique, et le trouva anhydre, $= \dot{A}g\,\overline{P}im$.

Les autres propriétés de l'acide pimélique sont encore à étudier.

Acide adipique (*acidum adipicum*) et Acide lipique (*acidum lipicum*) (1).

Le nom du premier acide dérive de *adeps*, suif; et celui du dernier, de λίπος, graisse. Ces acides sont contenus dans l'eau mère où a cristallisé l'acide pimélique. Cette eau mère noircit facilement, si on l'évapore à une trop forte chaleur. Il faut donc en éliminer l'acide nitrique à une chaleur très-douce, par exemple, à + 40 ou 50°, et on met la liqueur de temps à autre dans un endroit froid, pour la faire cristalliser; on l'y laisse chaque fois longtemps, parce que la cristallisation est très-lente. Les cristaux qui se sont déposés, on les lave avec un peu d'eau froide, qu'on ajoute à l'eau mère; puis on reprend l'évaporation, qu'on pousse un peu plus loin que la première fois; on met à part le nouveau dépôt de cristaux, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on n'en obtienne plus. Il reste à la fin une eau mère qui ne donne plus de cristaux, et qui est formée d'acide nitrique et d'un acide très-soluble, qu'on n'a pas encore examiné.

Les cristaux ainsi obtenus, on les dissout dans un peu d'eau chaude, et on évapore la solution avec les précautions déjà indiquées; il se dépose de nouveaux cristaux, et il reste l'eau mère, non cristallisable, dont nous avons déjà parlé. Quand on redis-

(1) Voyez la note précédente, page 378.

sout les cristaux, il se sépare une huile, provenant d'un reste non dissous d'acide oléique. Cette huile se sépare de la liqueur.

Les cristaux ainsi produits sont plus ou moins bruns. L'éther les dissout à chaud, en laissant la matière colorante brune. En évaporant la solution éthérée jusqu'à réduction de moitié, l'acide adipique cristallise; la liqueur qui reste diminue de volume, sans qu'il se dépose une plus grande quantité d'acide adipique. On la décante et on l'abandonne à l'évaporation spontanée : l'acide lipique reste. Cependant aucun de ces acides n'est parfaitement exempt d'un mélange de l'autre. On les dissout chacun séparément dans l'alcool, et on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. L'acide adipique cristallise en grains, et l'acide lipique en longues lames; on peut séparer ces cristaux mécaniquement les uns des autres, et les purifier par des cristallisations répétées dans l'alcool. On obtient ainsi constamment une eau mère renfermant l'acide soluble, qui n'a pas été étudié.

L'*acide adipique* cristallise en mamelons, souvent tronqués au sommet, parce qu'ils se forment à la surface de la liqueur. Ces mamelons se composent de prismes minces, groupés en rayons. Il est difficile de l'obtenir parfaitement incolore, car il a souvent une teinte brune. Il a une saveur moins acide que l'acide pimélique; il fond à + 130°, et forme par le refroidissement de grosses aiguilles aplaties. Il est volatil, et susceptible d'être distillé. A une chaleur un peu moins forte, il sublime en belles aiguilles blanches. Il est assez soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Dans l'eau, il cristallise en grains qui ressemblent, par leur forme, à ceux de l'acide pimélique; mais ils sont moins durs.

D'après l'analyse de *Laurent*, l'acide adipique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	56,295	6	49,361
Hydrogène	8	7,235	10	6,834
Oxygène	3	37,470	4	43,805

Poids atomique : 800,64. Formule : $C^6 H^8 O^3 = \overline{A}d$. L'acide cristallisé est $= \dot{H} + \overline{A}d$; il a pour poids atomique 913,12, et renferme 12,318 pour cent d'eau. D'après *Laurent*, l'acide hydraté est isomère avec l'oxalate éthylique.

Bromeis a examiné un produit qu'il regarde comme l'acide adipique de *Laurent*, bien que ses résultats diffèrent de ceux de *Laurent*. Il trouva son point de fusion à + 145°; la composition de cet acide, calculée d'après l'analyse du sel argentique, est bien différente sous le rapport des atomes, quoique les nombres en centièmes ne s'éloignent pas beaucoup de ceux obtenus par *Laurent*. *Bromeis* le trouva composé de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	56,420	14	50,345
Hydrogène.	18	6,026	22	6,572
Oxygène.	7	37,554	9	43,083

Poids atomique : = 1864,0. L'acide hydraté renferme 2 atomes d'eau basique; il a pour poids atomique 2088,96, et renferme 10,796 pour cent d'eau. Les deux atomes d'eau sont remplacés par 2 atomes de base, de sorte que 1 atome de cet acide saturerait 2 atomes de base pour former un sel neutre. Il est impossible de dire qui des deux chimistes a été dans le vrai. *Bromeis* n'a analysé que l'acide hydraté et le sel argentique, et, dans l'un comme dans l'autre cas, il obtint plus d'hydrogène que n'exige la formule ($\frac{1}{2}$ pour cent dans le premier, et $\frac{1}{3}$ pour cent dans le second, de plus que ne indique le calcul). *Laurent* n'a analysé aucun adipate : il n'a fondé son analyse que sur l'acide hydraté. *Malaguti* combina l'acide adipique avec l'oxyde éthylique, et analysa la combinaison neutre. Il arriva exactement au même résultat que *Laurent*, savoir : $C^6 H^8 O^3$. On peut se demander si l'on n'a pas confondu ici deux acides sous le même nom.

Les *adipates* n'ont été guère étudiés. Suivant *Laurent*, on obtient un sel ammonique cristallisé en aiguilles, et sa solution ne donne pas de précipité avec les sels barytiques, strontiques, calciques, magnésiques, manganiques, zinciques, cadmiques, cuivriques et plombiqnes. Avec les sels ferriques, on obtient un précipité rouge brique, et un précipité blanc avec le nitrate argentique.

Acide lipique.

L'acide lipique cristallise en longues lamelles acuminées, d'ordinaire réunies en groupes, dont celui du centre est le plus grand.

Il fond facilement, et perd de l'eau en répandant d'épaisses vapeurs suffoquantes; après la fusion, il se prend en une masse fibreuse, qui se recouvre de cristaux sublimés. A une température plus élevée, il est sublimable en longues aiguilles, qui sont des prismes à base rectangulaire. En élevant la température très-lentement, il ne se dégage d'abord que de l'eau, et l'acide ne fond qu'entre + 140° et 145°. Il est plus soluble dans l'eau que l'acide adipique; il se dissout aussi facilement dans l'alcool et dans l'éther; c'est dans l'alcool qu'il forme les cristaux les plus réguliers.

D'après l'analyse de *Laurent*, l'acide lipique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	5	52,676	5	45,498
Hydrogène.....	6	5,251	8	6,047
Oxygène.....	3	42,073	4	48,455

Poids atomique : 713,04. Formule : $C^5 H^6 O^3 = \overline{L}ip$. L'acide sublimé est : $\dot{H} + \overline{L}ip$, et renferme 13,626 pour cent d'eau. L'acide cristallisé dans l'alcool est $\dot{H}\,\overline{L}ip + \dot{H}$; il a pour poids atomique 938,0, et renferme 23,983 pour cent d'eau, dont la moitié peut être expulsée par la fusion.

Les *lipates* ont été aussi peu étudiés que les [illegible]ates. Le *sel ammonique* cristallise en longues aiguilles. Sa solution donne, au bout de quelques instants, des précipités avec les sels barytiques, strontiques et calciques; elle ne donne pas de précipités avec les sels magnésiques et manganeux; mais elle précipite les sels ferriques, cuivriques et argentiques.

Acide apélaïque (*Acidum apelaïcum*) (1).

Laurent appela cet acide *azélaïque*, de *azote*, et ἔλαιον, huile. Par les raisons exposées à l'article *Acide aboléique*, j'ai changé ce nom en celui d'acide *apélaïque*, de ἀπὸ et de ἔλαιον.

A propos de la préparation des acides précédents, j'avais dit que l'acide nitrique, évaporé et décanté de dessus le résidu non dissous de l'acide oléique, dépose une masse d'acide subérique, dont il

(1) Voyez la note de la page 378.

faut exprimer le liquide. C'est cet acide subérique qui renferme l'acide apélaïque en mélange. Après l'expression et le lavage, dont il a été question pour les acides précédents, on dissout la masse dans 20 parties d'eau bouillante : il se ramasse à la surface une huile qui avait été maintenue en dissolution par l'acide nitrique, et qui était un reste d'acide oléique altéré. On maintient ensuite la solution pendant 12 heures à une chaleur de + 50° à 60° : il se sépare encore de l'huile qu'on enlève; puis on laisse refroidir la solution où les acides se déposent. Les acides ainsi obtenus, on les exprime et on les dessèche; puis on y verse 2 ou 3 parties d'éther, qui dissout tout l'acide apélaïque, en même temps qu'une bonne partie d'acide subérique. On sépare la solution, et on en évapore l'éther. On agite le résidu avec de l'éther froid, jusqu'à ce qu'environ la moitié de la masse se soit dissoute. On décante aussitôt la liqueur, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée dans un vase cylindrique. Lorsqu'il ne reste plus qu'environ le quart ou le cinquième de ce que l'éther a dissous, on déverse la liqueur et on l'abandonne à l'évaporation spontanée : l'acide apélaïque reste.

Par le refroidissement d'une solution aqueuse saturée à chaud, l'acide apélaïque forme une masse cristallisée opaque, ayant une cassure m[illegible] est plus fusible que l'acide subérique, dont on peut le sé[illegible] par la distillation, sans qu'il y ait d'altération. Il est soluble d[illegible] l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid; il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. *Laurent* analysa l'acide cristallisé, et le trouva composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	10	55,093
Hydrogène.	18	8,237
Oxygène..	5	36,670

Il en tira la formule : $\dot{H} + C^{10} H^{16} O^{4}$. Il n'a pas analysé d'apélaïate. Vu la défectuosité du mode de préparation, il est à présumer que l'acide apélaïque contenait encore un reste d'acide subérique, qui, à l'état d'hydrate, a presque la même composition en centièmes. Cet acide mérite une étude plus approfondie.

Les *apélaïates* ne sont guère connus. On sait seulement qu'une

solution d'apélaïate ammonique neutre ne donne pas de précipité avec les sels calciques et magnésiques, pas même lorsqu'on y ajoute de l'alcool; c'est en quoi l'acide apélaïque diffère de l'acide subérique, dont le sel ammonique donne des précipités avec les sels indiqués, quand on y ajoute de l'alcool. Cependant l'apélaïate ammonique donne des précipités avec les sels plombiques, mercureux et argentiques.

B. Acides qui passent a la distillation, pendant le traitement de l'acide oléique par l'acide nitrique.

La formation de ces acides, déjà accidentellement entrevue, a été découverte par *Redtenbacher*, qui a indiqué le procédé suivant :

On chauffe doucement, dans une grande cornue tubulée, cinq parties d'acide nitrique rouge fumant, et on y ajoute ensuite, par très-petites portions, 3 ou 4 parties d'acide oléique, en se servant d'un entonnoir adapté au tube de la cornue, et qui arrive jusqu'au liquide. A chaque addition d'acide oléique, la réaction est si violente, que l'acide déborderait le vase si celui-ci n'était pas assez grand, ou si l'on ajoutait trop à la fois. Il faut donc attendre que la réaction ait cessé avant d'ajouter une nouvelle portion d'acide oléique. Quant aux produits qui passent, les plus condensables sont reçus dans un récipient, d'où les plus volatils sont lentement éconduits par un tube de verre entouré d'un mélange d'eau aussi froide que possible. Après que tout l'acide oléique a été ajouté, on élève la température de manière que l'acide nitrique entre en faible ébullition. S'il restait encore un peu d'acide oléique non dissous, on ajouterait, avec les précautions indiquées, de temps en temps une nouvelle quantité d'acide nitrique rouge fumant. L'opération marche lentement, et doit être continuée pendant plusieurs jours. Au reste, ni *Laurent* ni *Redtenbacher* ne l'ont continuée assez longtemps pour que tout l'acide fût dissous. D'après les expériences de *Laurent*, le résidu insoluble contenait de l'acide aboléique; selon *Redtenbacher*, il faut le distiller à part avec beaucoup d'eau, jusqu'à ce que les vapeurs aqueuses n'entraînent plus d'acide aboléique.

Les différentes portions de liquide qui ont passé à la distillation, on les mêle ensemble, et on y ajoute assez de potasse pour

saturer l'acide nitrique en le changeant en nitre ; enfin, on distille la liqueur : les acides volatils passent avec l'eau, tandis que l'acide nitrique est retenu dans la cornue.

L'eau distillée est surnagée d'une couche huileuse qui renferme les acides moins solubles. Les acides plus solubles restent en dissolution dans l'eau. On sépare la solution de la couche huileuse.

La *solution aqueuse* contient, outre quelques traces d'acides non dissous, principalement de l'acide acétique, de l'acide glycérique et de l'acide butyrique. On la sature avec du carbonate sodique, et on l'évapore jusqu'à cristallisation ; il se dépose d'abord de l'acétate sodique. La liqueur restante, qui ne dépose plus d'acétate sodique par l'évaporation spontanée, on la réduit tout à fait à siccité, et on mêle le sel avec de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau, jusqu'à ce qu'il se soit produit du bisulfate sodique. L'acide glycérique et l'acide butyrique ne se dissolvent pas dans une solution concentrée de bisulfate sodique : ils se réunissent à la surface de la liqueur sous forme d'une huile volatile, qu'on décante, et qu'on distille à part dans une cornue contenant un thermomètre. Le point d'ébullition s'élève peu à peu à + 120° : le liquide qui passe jusqu'à ce degré de température est un mélange de beaucoup d'acide acétique et d'un peu d'acide glycérique. On change ensuite de récipient, on élève graduellement la température, et on change de nouveau de récipient lorsque la température est arrivée à + 140°. Ce qui passe entre + 120° et + 140° est principalement de l'acide glycérique. Ce qui passe ensuite entre + 140° et + 164° est de l'acide butyrique.

Les *acides oléagineux passés à la distillation*, on les dissout dans l'eau de baryte bouillante. Les sels barytiques ainsi obtenus ne sont pas tous également solubles dans l'eau et n'ont pas la même forme cristalline, ce qui rend leur séparation facile. Pendant le refroidissement de la solution bouillante, il se dépose du caprinate barytique à l'état d'une poudre formée d'écailles extrêmement fines. Après une évaporation ménagée, il se dépose du pélargonate barytique en lamelles, semblables à la cholestérine. On voit ensuite se déposer dans l'ordre suivant : le capranate barytique en cristaux grenus ; l'aboléate barytique en lamelles nacrées ; le capronate barytique en mamelons de fines aiguilles ; enfin, le valérianate barytique en lamelles, le plus soluble de tous les sels nommés. *Redtenbacher* est parvenu à séparer ces acides les uns des

autres, à les analyser au moyen de l'oxyde cuivrique, et à en déterminer le poids atomique.

Pendant la décomposition de l'acide oléique par l'acide nitrique, les acides volatils qui distillent se produisent en quantités inégales. Les acides capronique, valérianique et acétique constituent la plus grande partie du mélange; puis viennent, en quantité moindre, les acides capranique, glycérique, butyrique, caprinique, pélargonique et aboléique.

Le corps non dissous qui reste dans la cornue après la préparation de ces acides volatils, a été également étudié par *Redtenbacher*. C'est une matière molle, talqueuse, exhalant, comme l'acide aboléique, une odeur de sueur. Il tombe au fond de l'eau, il n'est pas volatil, et se dissout dans l'alcool et l'éther. Il est combiné à de l'acide nitrique, qui lui fait éprouver une violente déflagration par la chaleur : il se développe du gaz acide nitrique et une odeur de cannelle; puis des acides gras volatils passent à la distillation, pendant qu'il reste dans la cornue une matière poisseuse noire, d'où l'on peut extraire de l'acide subérique par l'eau bouillante. L'hydrate potassique dissout ce corps gras en rouge de sang, et les acides l'en précipitent sans altération. Par l'ébullition avec l'eau, on enlève de l'acide subérique et de l'acide pimélique. Ce corps paraît devenir un objet d'études intéressant pour des expériences ultérieures.

Des neuf acides produits par l'action de l'acide nitrique sur l'acide oléique, nous venons d'en décrire cinq. Nous allons maintenant faire l'histoire des autres.

Acide capronique (*acidum caproïcum*).

Cet acide a été découvert par *Chevreul*, qui le trouva en combinaison avec l'oxyde lipylique dans le beurre de vache et de chèvre; de là le nom de l'acide (de *capra*, chèvre). On saponifie, à l'aide de la potasse, le beurre ou plutôt l'élaïne, séparé par expression de la stéarine à une température convenable; on sépare le savon par le sel marin, puis on le dissout dans l'eau, et on mêle la solution avec un faible excès d'acide tartrique jusqu'à saturation de la potasse. On distille ensuite le mélange jusqu'à ce que le liquide qui passe n'est plus acide; on trouve dans le récipient l'acide butyrique, l'acide capronique, l'acide caprinique et l'acide

capranique, qui ont passé avec de l'eau ; une partie nage à la surface, sous forme de gouttelettes huileuses.

On sature le liquide distillé exactement par de l'eau de baryte. On évapore la solution à siccité au bain-marie; on obtient en mélange quatre sels barytiques, dont deux très-solubles et les deux autres peu solubles dans l'eau. Par l'ébullition avec 5 à 6 parties d'eau, on dissout les butyrate et capronate barytiques. Quand on abandonne ensuite cette solution à l'évaporation spontanée, il cristallise d'abord du capronate, et à un certain degré de concentration, la totalité du capronate barytique cristallise ; ce qui fait que la liqueur se remplit d'une bouillie de longues aiguilles soyeuses, d'où l'on exprime le butyrate barytique par expression. S'il y a encore du capronate barytique, la liqueur le donne, par une faible évaporation, en un tissu d'aiguilles. Dès que le butyrate commence à se déposer, il cristallise en lamelles nacrées. On fait cristalliser le capronate barytique à plusieurs reprises, pour le débarrasser complétement du butyrate barytique. *Chevreul* rappelle, comme moyen de séparation, que le capronate barytique cristallise, à + 30°, en aiguilles, mais que, par l'évaporation spontanée à + 18°, il forme aussi des cristaux lamellaires, disposés en crête de coq. Ces derniers diffèrent des cristaux lamellaires de butyrate barytique, en ce qu'ils deviennent opaques à l'air, tandis que les derniers conservent leur éclat.

Une partie du sel bien desséché, on le traite par un mélange de 0,2963 parties d'acide sulfurique et 0,2963 parties d'eau ; on abandonne le mélange pendant vingt-quatre heures à l'évaporation spontanée dans un verre cylindrique haut et étroit, et on décante l'acide capronique qui s'est séparé dans l'intervalle. En y ajoutant encore une fois autant d'acide sulfurique, il se dépose encore un peu d'acide capronique, de sorte que le sel barytique renferme environ la moitié de son poids d'acide capronique. L'acide décanté, on le fait digérer pendant quarante-huit heures avec du chlorure calcique anhydre, et on distille. Quant au magma acide, saturé de sel barytique, on peut en extraire encore un peu de capronate barytique.

L'acide capronique ainsi préparé est hydraté, et forme un liquide limpide, oléagineux, mobile, ayant une odeur de sueur et d'acide acétique faible; il a une saveur âcre, suivie d'un arrière-goût sucré, et sentant plus la pomme de reinette que l'acide bu-

tyrique, et laisse, comme celui-ci, une tache blanche sur la langue. A + 26°, il a 0,922 poids spécifique. Il reste encore liquide à — 9°. Son point d'ébullition est au-dessus de + 100°, et il s'évapore à l'air. Sa vapeur a, d'après *Fehling*, 5,546 poids spécifique. Pendant la distillation il se décompose, comme l'acide butyrique, par l'action de l'air. Il est peu soluble dans l'eau; il ne se dissout que dans 96 parties d'eau à + 7°. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool anhydre. Il se dissout sans décomposition dans l'acide sulfurique, et en est précipité par l'eau. Chauffée au-dessus de + 100°, la liqueur dégage des vapeurs d'acide capronique et du gaz acide sulfureux, pendant que le mélange noircit. L'acide nitrique le dissout en petite quantité, sans altération.

La composition de l'acide capronique fut presque exactement déterminée par *Chevreul*. Mais c'est *Lerch* qui en a indiqué avec précision le rapport atomique. L'acide capronique se compose de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	67,336
Hydrogène.....	22	10,255
Oxygène.....	3	22,409

Poids atomique : 1338,47. Formule : $C^{12} H^{22} O^3 = \overline{C}pro$. L'acide liquide est : $\dot{H} + \overline{C}pro$; il a pour poids atomique 1451,20, et il renferme 7,51 pour cent d'eau, qu'on ne peut expulser que par des bases.

Le poids spécifique de la vapeur de l'acide hydraté est anormal. Si les 40 volumes y étaient réduits à 4 volumes par la condensation, le poids spécifique serait de 4,0073, et de 5,34, s'ils étaient réduits à 3 volumes. Peut-être l'air exerce-t-il quelque influence sur ce dernier résultat et sur celui trouvé par l'expérience = 5,546.

Les *capronates* ont la saveur et l'odeur de l'acide capronique. Par la chaleur, ils sont décomposés en répandant une odeur aromatique. Quand on mêle un capronate avec de l'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau, l'acide capronique vient s'amasser à la surface de la liqueur.

Capronate potassique, $\dot{K}\,\overline{C}pro$. Il forme, par l'évaporation spontanée, une gelée transparente, qui devient opaque par la chaleur.

Capronate sodique, $\dot{N}a\,\overline{C}pro$. Il se réduit par la dessiccation en une masse saline blanche.

Capronate ammonique, $\dot{N}H^4\,\overline{C}pro$. On obtient ce sel cristallisé quand on fait absorber à l'acide capronique du gaz ammoniacal; mais il redevient liquide quand l'acide absorbe une plus grande quantité de gaz.

Capronate barytique, $\dot{B}a\,\overline{C}pro$. Il ne renferme pas d'eau, et cristallise par l'évaporation, à + 30°, en aiguilles susceptibles d'acquérir de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pouce de longueur, si le volume de la solution est assez grand. Par l'évaporation spontanée à + 18°, il cristallise en groupes de lames sexlatères très-brillantes; mais ces cristaux prennent à l'air un aspect talqueux. Ce sel, qui, cristallisé à une température plus basse, affecte une forme différente, contient de l'eau qui s'en va à l'air, ce qui lui donne un aspect laiteux, comme nous l'avons dit ci-dessus. A une chaleur modérée, ce sel fond, et à une température plus élevée, il se décompose. A + 10°,5, il n'exige que 12,46 parties d'eau pour se dissoudre. Suivant *Lerch*, le butyrate et le capronate barytiques se combinent quelquefois par atomes égaux pour former un sel double, qu'il supposa d'abord contenir un acide particulier, auquel il avait donné le nom d'*acide vaccique*. Quand ce sel double se produit, on n'obtient pas de capronate barytique pendant la préparation de l'acide capronique : le sel double se dépose en gros mamelons, souvent de la grosseur d'une noix, et qui sont formés de petits cristaux prismatiques qui, après avoir été redissous, cristallisent de la même façon. Ce sel double renferme de l'eau de cristallisation qui s'en va à l'air, et dont le dégagement est accompagné d'une odeur de beurre rance. Si, après que ce dégagement a cessé, on redissout le produit, celui-ci se dédouble, et les deux sels cristallisent chacun séparément, en affectant la forme ordinaire. On n'a pas réussi à découvrir les circonstances dans lesquelles le sel double prend naissance; on ne peut donc pas le produire à volonté.

Capronate strontique, $\dot{S}r\,\overline{C}pro$. Il cristallise en lames, qui deviennent opaques à l'air et d'un blanc d'émail. Il fond avant de se décomposer.

Capronate calcique, $\dot{C}a\,\overline{C}pro$. Il cristallise en lamelles quadrilatères très-brillantes, se décompose par la fusion, et exige pour se dissoudre 49,4 parties d'eau à + 14°.

L'acide capronique se combine à l'*oxyde plombique* avec dégagement de chaleur. Mais cette combinaison n'a pas encore été autrement étudiée.

Capronate argentique, $\dot{A}g\ \overline{C}pro$. Par voie de double décomposition, il forme un précipité blanc et caséeux, sans réduction d'argent. Il est un peu soluble dans l'eau; mais on ne l'obtient pas cristallisé.

ACIDE CAPRANIQUE (*acidum capranicum*) et ACIDE CAPRINIQUE (*acidum caprinicum*).

Ces deux acides ont été découverts par *Chevreul*, qui les décrivit comme un seul acide sous le nom d'*acide caprique*. Plus tard, *Lerch* fit voir que l'acide caprique de *Chevreul* est constitué par deux acides : l'acide caprinique (acide caprique de *Chevreul*), et un autre qu'il appela *acide caprylique*. Ce dernier nom présuppose un radical déterminé, le *capryle;* or, comme nous n'avons pas de raison d'attribuer à cet acide un radical non copulé plutôt qu'aux autres, nous avons changé ce nom en celui d'*acide capranique*.

Ces acides sont contenus dans le sel barytique ci-dessus mentionné, d'où l'on a extrait le butyrate et le capronate barytiques par de l'eau chaude. On fait ensuite bouillir le sel avec une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre, et on filtre la solution bouillante. Par le refroidissement, il se dépose du caprinate barytique en fines écailles, d'un éclat talqueux. On évapore l'eau mère jusqu'à réduction de trois quarts; par le refroidissement, il se dépose une plus grande quantité de ces écailles. La solution filtrée renferme le capranate barytique, qui, évaporé à une douce chaleur, se dépose en grains et en mamelons.

On purifie ces deux sels, chacun séparément, par des cristallisations répétées, et on en retire les acides, comme nous l'avons dit pour l'acide capronique. On prend, pour 2 parties de sel barytique, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'eau.

Ces acides constituent la plus faible partie des acides volatils du beurre; ils surnagent sur l'eau distillée sous forme d'une masse grasse, poisseuse.

Suivant *Chevreul*, l'acide caprinique, c'est-à-dire le mélange d'acide caprinique avec l'acide capranique, forme à + 18° un li-

quide oléagineux de 0,9103 poids spécifique, et exhale en même temps une odeur de boue et de sueur. A l'air, il se prend à + 15° en une masse cristalline aciculaire. Dans un flacon fermé, on peut le refroidir jusqu'à + 11°,5 sans qu'il cristallise; mais dès qu'on ouvre le flacon, il cristallise sur-le-champ. Il bout au-dessus de + 100°, et se vaporise sans décomposition. On ne peut pas le distiller au bain-marie; il ne passe qu'un peu d'humidité. 100 parties d'eau en dissolvent à peine 1 partie à + 21°; mais il est miscible en toutes proportions avec l'alcool.

Suivant *Lerch*, ces acides se ressemblent beaucoup à l'état anhydre. Au-dessus de + 10°, ils ont la consistance du beurre, et au-dessous de + 10° ils cristallisent en fines aiguilles. Ils ont une saveur fortement acide, une odeur de sueur, et se dissolvent difficilement dans l'eau.

Il manque encore des recherches spéciales sur chacun de ces acides.

Selon l'analyse que *Lerch* a faite des sels barytique et argentique, l'acide capranique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	16	71,156
Hydrogène.	30	11,083
Oxygène.	3	17,761

Poids atomique : 1689,12. Formule : $C^{16} H^{30} O^{3} = \overline{C}pra$. L'acide libre est $\dot{H} + \overline{C}pra$; il a pour poids atomique 1801,6, et renferme 6,234 pour cent d'eau. *Fehling* trouva la densité de sa vapeur = 5,31. En la calculant d'après une condensation de 52 volumes en 4 volumes, on aurait 4,977.

Les *capranates à base alcaline* sont très-solubles, tandis que ceux à bases terreuses et métalliques sont extrêmement peu solubles ou tout à fait insolubles. Les acides plus forts séparent l'acide capranique sous forme d'une huile épaisse qui surnage la liqueur. On n'a encore étudié que deux capranates.

Capranate barytique, $\dot{B}a\ \overline{C}pra$. Dans une solution saturée à la température de l'ébullition, il cristallise en fines écailles, qui ont un éclat graisseux. Par l'évaporation spontanée dans un vase plat, il cristallise en grains de la grosseur et de la forme d'un grain de

chènevis. Par l'évaporation spontanée dans un vase haut et étroit (dans lequel, au bout de huit mois, la solution était réduite au quart de son volume), *Redtenbacher* l'obtint en mamelons de cristaux prismatiques, longs d'un quart de pouce, très-durs, et d'un éclat talqueux. Le capranate barytique est inaltérable à l'air et anhydre.

Capranate argentique, $\dot{A}g\ \overline{C}pra$. Il forme un précipité blanc, peu ou point soluble dans l'eau.

D'après *Lerch*, qui a fait l'analyse du sel barytique, l'*acide caprinique* se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	20	73,664
Hydrogène.....	38	11,626
Oxygène.....	3	14,710

Poids atomique : 2039,52. Formule : $C^{20}\ H^{38}\ O^{3} = \overline{C}pri$. L'acide libre est $\dot{H} + \overline{C}pri$; il a pour poids atomique 2152,0, et renferme 5,227 pour cent d'eau.

Il est très-possible que la majeure partie des acides volatils, provenant de la destruction de l'acide oléique par l'acide nitrique, renferment le même acide copulé avec différents carbures hydriques. Des recherches ultérieures et l'action des corps halogènes permettront peut-être d'asseoir à cet égard un jugement.

Les *caprinates* ressemblent par leurs propriétés aux capranates. On n'en a encore étudié qu'un seul.

Caprinate barytique, $\dot{B}a\ \overline{C}pri$. Tant par un refroidissement brusque que par l'évaporation spontanée, il cristallise en aiguilles ou écailles brillantes. Il diffère en cela du capranate barytique, qui cristallise, par l'évaporation spontanée, en grains, souvent très-gros. Ce sel est anhydre et inaltérable à l'air, même en dissolution.

ACIDE PÉLARGONIQUE.

Cet acide fut découvert par *Pless*, qui le trouva dans le géranium rose (*pelargonium roseum*); de là son nom. On distille la plante avec de l'eau; le liquide qui passe est surnagé d'une huile,

qui est un mélange d'acide avec une huile volatile neutre. On le sature avec de l'hydrate barytique, et on le fait bouillir dans un vase distillatoire, jusqu'à ce que l'huile volatile ait passé. On dessèche le sel barytique, et on le traite par l'alcool bouillant, qui dissout d'abord le pélargonate barytique; après l'évaporation, on sépare l'acide pélargonique, soit comme les acides précédents, soit par la distillation avec l'acide phosphorique.

Nous ne savons pas grand'chose de cet acide. A la température ordinaire, il a l'aspect d'une matière graisseuse, qui devient cristalline par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et l'éther.

D'après l'analyse que *Pless* a faite du sel argentique, et que *Redtenbacher* a confirmée par l'analyse du sel barytique, l'acide pélargonique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	18	72,528
Hydrogène.....	34	11,380
Oxygène.....	3	16,092

Poids atomique : 1864,32. Formule : $C^{18} H^{34} O^3 = \overline{P}g$.

Dans ses recherches sur les acides volatils résultant de l'acide oléique, *Redtenbacher* obtint le *pélargonate barytique* à côté du caprinate. Ce pélargonate cristallise en lamelles, semblables à celles de la cholestérine; il se dépose en plusieurs cristallisations successives avant le caprinate barytique, de manière que sa solubilité est intermédiaire entre celle du caprinate et du capranate barytiques. Il est anhydre, et très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. — Le *pélargonate argentique* se dépose sous forme d'une masse blanche caséeuse, peu soluble dans l'eau.

En comparant la composition de cet acide et la propriété du pélargonate barytique de cristalliser entre le caprinate et le capranate barytiques, on peut se demander si l'acide pélargonique n'est pas aux acides caprinique et capranique ce que l'acide vaccique est aux acides butyrique et capronique. En additionnant 1 atome d'acide capranique à 1 atome d'acide caprinique, on a $C^{36} H^{68} O^6$, dont la moitié, $C^{18} H^{34} O^3$, est = 1 atome d'acide pélargonique. Peut-être dans certaines circonstances ces acides s'unissent-ils de manière à former un acide double, qui ne se par-

tage ensuite que sous une influence déterminée. Cette question mérite d'être prise en considération dans les recherches qu'on pourrait faire ultérieurement sur l'acide pélargonique.

Après ce long exposé des transformations de l'acide oléique, nous revenons à la description des acides gras contenus dans les huiles et les matières grasses.

Acide linolique (*acidum linolicum*) (1).

On avait cru longtemps que toutes les huiles grasses, liquides à la température ordinaire, renferment le même acide oléique en combinaison avec l'oxyde lipylique. *Pelouze* et *Boudet* démontrèrent les premiers que l'acide oléique des huiles siccatives n'est pas le même que celui des huiles non siccatives; mais ils n'en indiquèrent pas autrement la différence. Avant les recherches de *Gottlieb* sur l'acide oléique pur, *Sacc* analysa l'acide linolique; mais ses résultats analytiques ne portèrent que sur un produit impur, savoir, un mélange d'acide linolique pur et d'acide linolique altéré; de même qu'avant *Gottlieb* on avait analysé un acide oléique impur.

On saponifie l'huile de lin par la potasse caustique, ce qui s'opère très-facilement; on sépare le savon de la solution glycérique et de l'excès d'alcali par le sel marin. A cet effet, on le dissout dans l'eau, et on le précipite une couple de fois par le sel marin; puis on le redissout dans l'eau, et on sépare l'acide linolique par l'acide chlorhydrique, ajouté en faible excès. L'acide linolique vient nager à la surface de la liqueur sous forme d'une huile jaune. On le décante, et on le refroidit au-dessous de 0° : une petite portion d'acide margarique cristallise en aiguilles. On le filtre ensuite, à la même température, à travers un papier à filtre. Mais par toutes ces opérations l'acide linolique a été considérablement altéré.

Sacc espérait l'obtenir moins altéré en saponifiant l'huile de lin par de l'oxyde plombique et un peu d'eau, ce qui s'opère très-facilement à une douce chaleur. On obtient la glycérine en dissolution dans l'eau, et un composé plombique gris clair, un

(1) Voyez : *Sur la constitution de l'huile de lin et ses produits d'oxydation*, par Sacc. (Annales de Liebig, t. LI, p. 213.)

(*Note du traducteur.*)

peu graisseux. Après le lavage et la dessiccation, on traite ce composé par l'éther, qui dissout le linolate plombique en laissant le margarate, et peut-être aussi l'oxyde plombique uni à de l'acide oléique altéré.

La solution (dans laquelle l'acide du sel plombique a conservé sa tendance à se transformer aux dépens de l'air), on la mêle dans un flacon avec de l'eau exempte d'air et avec une quantité suffisante d'acide sulfurique, pour enlever l'oxyde plombique ; on bouche le flacon après l'avoir bien rempli, et on l'agite jusqu'à ce que tout l'oxyde plombique soit extrait par l'acide sulfurique. On retourne ensuite le flacon, et on l'ouvre après l'avoir bouché avec le doigt, de sorte que la liqueur trouble, mais non pas la solution éthérée, puisse s'écouler; on le remplit ensuite entièrement d'acide sulfurique très-étendu, bouilli et refroidi dans un vase fermé; on le bouche et on l'agite de nouveau, pour séparer les dernières traces d'oxyde plombique. On introduit ensuite la solution éthérée aussi promptement que possible dans une cornue tubulée, par laquelle on introduit un courant de gaz hydrogène ; c'est dans cette atmosphère qu'on sépare l'éther de l'acide linolique par la distillation. Après la séparation de l'éther, on aspire l'acide linolique dans un verre soufflé en boule, qu'on ferme à la lampe.

Cependant ce n'est pas ainsi que fut préparé l'acide linolique que *Sacc* analysa ; il évapora l'éther de dessus le linate plombique dans un vase ouvert, il décomposa le sel plombique par le sulfide hydrique, extraya l'acide en traitant le sulfure plombique par l'éther, et chassa l'éther par la distillation, sans employer du gaz hydrogène.

Pour ce qui concerne l'acide ainsi obtenu, *Sacc* nous apprend qu'il est jaune, fluide, inodore, et semblable à l'acide oléique ordinaire. Il le trouva composé de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone	46	78,008	46	76,075
Hydrogène	76	10,705	78	10,715
Oxygène	5	11,287	6	13,210

Poids atomique : 4429,76. Mais cet acide, dont nous venons de communiquer les résultats analytiques, n'est évidemment pas

tout à fait pur. Il y trouva $\frac{1}{2}$ pour cent de carbone de moins que le calcul n'indique, et, en outre, trop peu d'hydrogène. La proportion d'oxygène est certainement trop grande, et le poids atomique, calculé d'après les résultats de combustion, n'a été confirmé par l'analyse d'aucun linolate. L'étude de cet acide reste donc encore à faire.

On n'a pas examiné de linolate.

L'acide linolique a une plus grande tendance que l'acide oléique ordinaire à absorber l'oxygène de l'air en s'altérant; ce n'est pas seulement l'acide libre, mais encore ses sels, qui s'altèrent ainsi. *Sacc* prépara un savon de soude au moyen de l'huile de lin, et le fit sécher, étendu en couches minces, à demi sèches, pendant trois semaines. En le dissolvant ensuite dans une lessive potassique bouillante, la solution prit une couleur rouge foncé, presque noire. Par une addition de sel marin, il se sépara du margarate sodique, pendant que les produits de décomposition de l'acide linolique restèrent dans la liqueur, comme cela a lieu pour la combinaison sodique de l'acide olanique. Mais après la séparation du margarate sodique, *Sacc* n'essaya pas de précipiter l'acide linolique altéré par l'acide chlorhydrique. Une solution éthérée de linolate plombique étendu sur du bois forma un enduit qui, après sa dessiccation, tomba en écailles.

L'acide linolique ne forme pas avec l'acide nitreux de produit de transformation analogue à l'acide élaïdique.

On ignore si toutes les huiles siccatives renferment ce même acide linolique ou d'autres acides semblables, ou si dans une même huile l'acide oléique ordinaire se rencontre avec un acide siccatif.

Acide anacardique (*acidum anacardicum*).

Le péricarpe du fruit de l'*anacardium occidentale*, plante des Antilles, contient une huile épaisse, brune, remarquable par sa propriété vésicante. Cette huile a été examinée en 1847 par *Städeler*, qui y découvrit, comme principes essentiels, un acide gras, libre, abondant, et un corps liquide, oléagineux. Il appela le premier *acide anacardique*, et le dernier *cardol*, qui entre environ pour un dixième dans le mélange. Le cardol est le principe le

plus actif. La couleur rouge brun du mélange est due aux produits d'oxydation du cardol.

Pour préparer l'acide anacardique pur, on dépouille les fruits de leurs noyaux, et on épuise les enveloppes broyées par l'éther, qui s'empare facilement de l'acide et du cardol. On chasse l'éther par la distillation, on lave le résidu à diverses reprises avec de l'eau chaude, pour enlever en même temps du tannin, et on le dissout dans 15 à 20 fois son poids d'alcool. La solution rougit fortement le papier de tournesol. On y fait digérer de l'hydrate plombique récemment précipité, qui s'empare de l'acide anacardique en même temps que d'une matière acide, produit de décomposition du cardol, pendant que la liqueur perd sa réaction acide, et renferme du cardol en dissolution. On opère la séparation par le filtre, et on lave le sel plombique avec de l'alcool concentré, jusqu'à ce que les gouttes qui passent ne troublent plus l'eau. On agite le sel plombique avec de l'eau, de manière à former une masse laiteuse, qu'on décompose par du sulfhydrate ammonique; on décante la solution d'anacardate ammonique après que le sulfure plombique s'est déposé. On lave ce dernier à plusieurs reprises dans un peu d'eau, on mêle ensemble les différentes liqueurs, et on les traite par de l'acide sulfurique étendu : l'acide anacardique se sépare à l'état d'une masse molle, cohérente, qui, au bout de quelque temps, se solidifie par le froid. Après la décantation, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide, et on le redissout dans l'alcool; il reste un mélange de soufre et de sulfure plombique.

La solution médiocrement concentrée et colorée, on la mêle avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il se manifeste un léger trouble persistant; puis on la chauffe jusqu'à l'ébullition, et on y ajoute goutte à goutte du sous-acétate plombique, jusqu'à ce que la matière colorante, en même temps qu'une quantité sensible d'acide anacardique, se soient déposées sous forme de gouttes huileuses de couleur foncée. Au bout d'environ 12 heures, la liqueur est claire et presque incolore; on la décante, et on épuise le résidu par de l'alcool, qui laisse une matière presque noire. L'extrait alcoolique est coloré en rouge; on le mêle avec de l'eau, et on traite le mélange, comme auparavant, à la température de l'ébullition, avec du sous-acétate plombique : il se dépose des gouttelettes résiniformes, de couleur foncée. On mêle la liqueur

éclaircie avec la première, et si cela vaut la peine, on traite le résidu comme précédemment.

Pour éloigner les dernières traces de coloration, on fait bouillir la liqueur pendant un court espace de temps avec du carbonate barytique récemment précipité; au bout d'environ 12 heures, il se dépose sur la baryte une couche brune, et la solution d'acide anacardique devient parfaitement limpide. — Le carbonate barytique n'a pas cette propriété décolorante avant le traitement par le sous-acétate plombique : on peut y faire bouillir longtemps le mélange d'acide anacardique et de cardol, sans que la coloration diminue d'intensité.

La solution limpide d'acide anacardique, on la mêle avec de l'alcool concentré, et on la précipite, à la température de l'ébullition, avec une solution alcoolique d'acétate plombique neutre. L'addition préalable d'alcool est nécessaire, afin d'empêcher la précipitation floconneuse du sel plombique, ce qui rendrait le lavage difficile. On obtient ainsi un précipité blanc, pulvérulent, d'anacardate plombique; on le lave, on le met en suspension dans l'alcool, et on le décompose par l'acide sulfurique ou le sulfide hydrique : après la distillation de l'alcool et le mélange avec l'eau, l'acide anacardique se sépare sous forme d'une huile, et, après l'évaporation spontanée de toute trace d'alcool, il cristallise à froid. Le produit séparé par le sulfide hydrique cristallise moins facilement que celui obtenu par l'acide sulfurique; on y remarque, en outre, une odeur particulière, désagréable, qui accompagne même quelques anacardates : c'est pourquoi l'emploi de l'acide sulfurique mérite la préférence.

L'acide anacardique présente l'aspect d'une masse cristalline, qui fond à + 26°, et ne reprend l'état cristallin qu'au bout de quelque temps. Il est inodore, et a une saveur légèrement aromatique, suivie d'un arrière-goût âcre. Il supporte une température de + 150° sans donner naissance à des produits condensables; mais déjà, à + 100°, il développe une odeur particulière, sans diminuer notablement de poids. Chauffé au-dessus de + 200°, il se décompose en formant un produit huileux, incolore, coulant assez facilement, et qui n'a pas été examiné de plus près. Il brûle avec une flamme claire, fuligineuse, et laisse sur le papier une tache graisseuse. Il est plus pesant que l'eau. Il se dissout facilement dans l'éther et dans l'al-

cool; les solutions rougissent fortement la teinture de tournesol.

L'acide anacardique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	44	79,08	44	75,04
Hydrogène....	60	8,96	64	9,07
Oxygène.....	5	11,96	7	15,89

Poids atomique : 4179,68. Formule : $C^{44} H^{60} O^{5} = \bar{A}na$. L'acide cristallisé est $\dot{H}^{2} + C^{44} H^{60} O^{5}$, et son poids atomique 4404,64.

Anacardates. L'acide anacardique forme, avec les bases, des sels en partie cristallins, en partie amorphes. Les sels neutres contiennent 2 atomes de base, et les sels acides 1 atome de base, en combinaison avec 1 atome d'eau, comme pour les stéarates.

Anacardate potassique. Le *sel neutre*, $\dot{K}^{2} \bar{A}na$, s'obtient en introduisant l'acide anacardique dans une lessive alcaline médiocrement concentrée, jusqu'à ce qu'il se dissolve sans trouble. En y faisant passer de l'acide carbonique, on change la moitié du sel potassique en carbonate, et le sursel, $= \dot{K}^{2} \bar{A}na + \dot{H}^{2} \bar{A}na$, se sépare en flocons blancs, légers. Pour enlever le carbonate potassique, on évapore la liqueur au-dessus de l'acide sulfurique, et on épuise le résidu par l'éther, qui dissout l'anacardate. C'est une masse blanche, amorphe, attirant promptement l'humidité de l'air, et soluble dans l'eau pure ainsi que dans l'alcool.

Anacardate ammonique. On l'obtient en dissolvant l'acide anacardique dans l'ammoniaque, ce qui produit un liquide épais. Desséché dans le vide, le sel perd de l'ammoniaque, et forme une masse savonneuse, non cristalline, qui donne avec l'eau une liqueur trouble et visqueuse : elle s'éclaircit par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque.

Anacardate calcique, $\dot{C}a^{2} \bar{A}na + 2 \dot{H}$. On l'obtient en mêlant une solution alcoolique d'acide anacardique avec une solution alcoolique de chlorure calcique, et précipitant le mélange par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc, gélatineux, qui devient grenu dans certaines circonstances.

Anacardate barytique, $\dot{B}a^2\,\overline{A}na$. Obtenu par voie de double décomposition, en traitant le chlorure barytique par de l'anacardate ammonique, c'est un précipité blanc, qui brunit pendant la dessiccation.

Anacardate ferrique. En mêlant le chlorure ferrique avec une quantité suffisante d'acide anacardique, l'un et l'autre en solution dans l'alcool, et y ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque, on obtient un dépôt brun, résinoïde, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais soluble dans l'éther. Après sa dessiccation, ce dépôt est très-friable. La composition correspond à la formule $\dddot{F}e^2\,\overline{A}na^3 + \dddot{F}e\,\dot{H}^3 + 6\,\dot{H}$. Si, au lieu d'ajouter l'ammoniaque goutte à goutte, on en ajoute tout à coup une quantité suffisante pour neutraliser l'acide, on obtient un précipité rouge brun, qui paraît constituer le sel neutre. Par l'addition d'une plus grande quantité d'ammoniaque, on enlève à ce sel une partie de l'acide, et, en présence d'une certaine quantité d'ammoniaque libre, il paraît se former un sel à 4 atomes d'oxyde ferrique.

Anacardate ferreux. Une solution d'anacardate ammonique donne, avec une solution de sulfate ferreux, un précipité blanc, qui brunit bientôt à l'air.

Les *anacardates cobaltique* et *niccolique* s'obtiennent par voie de double décomposition, en traitant les chlorures de ces métaux par l'anacardate ammonique. Le premier est un précipité floconneux, violet, et le dernier un précipité blanc.

Anacardate plombique, $\dot{P}b^2\,\overline{A}na$. On l'obtient à l'état de précipité blanc, lourd, grenu, en traitant une solution bouillante d'acide anacardique par une solution alcoolique d'acétate plombique neutre. Vu sous le microscope, on le trouve composé de globules rayonnés, qui, par le broiement, se réduisent en morceaux réguliers, flabelliformes. On obtient aussi ce sel, mais moins bien cristallisé, en traitant le sel suivant par l'éther ou par l'alcool bouillant.

Anacardate plombique uni à l'acétate plombique, $\dot{P}b\,\overline{A}c + \dot{P}b\,\overline{A}na + \dot{H}$. Ce sel double s'obtient en traitant une solution d'acide anacardique dans de l'alcool faible, par de l'acétate neutre plombique : il forme un dépôt blanc, résinoïde. On le dissout, à une douce chaleur, dans de l'alcool concentré, contenant de l'a-

cide acétique, et portant la solution dans un endroit frais : le sel cristallise, comme la cholestérine, en groupes, souvent de la grosseur d'une noix, formés de lamelles rayonnées. Ainsi cristallisé, il est tout à fait incolore, doux au toucher, d'un éclat nacré, et inaltérable à la température ordinaire. A une chaleur modérée, il dégage de l'acide acétique, et il reste de l'anacardate plombique fondu. Par l'éther, il se décompose en acétate et bianacardate plombique; au bout de quelque temps, la solution de ce dernier dépose le sel neutre en cristaux confus, pendant que la moitié de l'acide reste dans la liqueur. Cette séparation est instantanée par l'addition de l'alcool.

Anacardate argentique, $\dot{A}g^2\,\bar{A}na + \dot{H}^2\,\bar{A}na$. Une solution argentique neutre donne, avec une solution concentrée d'acide anacardique, un précipité blanc, lourd, pulvérulent, qui, à un grossissement de 200 fois, n'offre pas de cristaux bien nets. Il est soluble dans l'alcool, surtout en présence d'un acide libre; c'est pourquoi on n'obtient pas de précipité avec le nitrate argentique dans une solution étendue d'acide anacardique. Par l'addition de l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc, floconneux, qui a la même composition que le premier. Celui-ci ne se colore que très-lentement et à peine par l'action de la lumière; il en est de même pour le précipité obtenu par l'ammoniaque, si cet alcali a été employé en très-faible quantité. Mais si l'on a employé ce précipitant en excès, le sel brunit déjà pendant la dessiccation dans l'obscurité, et, au bout de quelque temps, il est tout à fait noir. Cette coloration, ainsi que l'analyse le démontre, est due à un phénomène d'oxydation. Le précipité obtenu à l'aide de très-peu d'ammoniaque renferme la quantité d'argent normale.

Transformations. Longtemps en contact avec l'air, l'acide anacardique tombe en déliquium, et développe une odeur tout à fait semblable à celle de la graisse rancie. Ce phénomène se produit plus rapidement avec l'acide anacardique séparé à l'aide du sulfide hydrique, qu'avec celui séparé au moyen de l'acide sulfurique. — Le sel plombique exhale, à la longue, la même odeur, en se colorant en même temps en jaune sale.

L'*acide sulfurique concentré* dissout facilement et en abondance l'acide anacardique; la solution prend une faible teinte rouge. En y ajoutant de l'eau, on sépare l'acide anacardique, mais altéré; si on a laissé l'acide sulfurique se saturer d'humidité à l'air, il se dé-

posera une masse résinoïde, poisseuse, soluble dans l'ammoniaque, et précipitable par les acides à l'état de flocons caséeux.

L'*acide nitrique* de 1,3 densité change, à la température ordinaire, au bout de quelque temps, l'acide anacardique en une matière résiniforme, spongieuse, jaune clair, extrêmement élastique, et étirable en fils d'un éclat soyeux. L'acide nitrique se colore, par la même action, en jaune. Par l'application de la chaleur, il se forme, avec un fort dégagement d'acide nitreux, une matière jaune, écumeuse, qui se dissout peu à peu à la température de l'ébullition, pendant qu'il se dépose dans l'acide nitrique des gouttelettes huileuses, qui se dissolvent également par suite d'une ébullition prolongée. Après quelque temps de repos, le résidu sirupeux se prend en une bouillie de paillettes cristallines, qui se comportent comme les cristaux d'acide subérique. L'acide nitrique, séparé par la distillation, contenait des acides gras volatils.

Acides de l'huile de ricin (1).

L'huile qu'on retire des semences du *ricinus communis L.* contient l'oxyde lipylique uni à trois acides gras, qui n'existent pas dans d'autres huiles jusqu'à présent examinées. Ces acides furent découverts par *Bussy* et *Lecanu*, à l'occasion de l'analyse de l'huile de ricin d'après la méthode de *Chevreul*. Le premier de ces acides est solide, et représente l'acide stéarique des autres huiles; le second est l'acide margarique, et le troisième l'acide oléique.

Nous appellerons le premier *acide ricinostéarique*, le second *acide ricique*, et le troisième *acide ricinoléique*. Ces acides ont été peu étudiés, et méritent de nouvelles recherches.

Acide ricinostéarique (*acidum ricinostearicum*).

Cet acide reçut de ceux qui l'avaient découvert le nom d'*acide stéaroricinique*, qui fut ensuite changé en celui d'*acide margaritique*. Pour obtenir cet acide, on procède de la manière suivante : On saponifie 8 parties d'huile de ricin, obtenues par expression, avec

(1) Voyez : *Essais chimiques sur l'huile de ricin*, par Bussy et Lecanu. (Journal de pharmacie, t. XIII, p. 57.)

(*Note du traducteur.*)

2 parties d'hydrate potassique dissoutes dans de l'eau; en peu de minutes, il se forme un savon transparent, visqueux, amer, parfaitement soluble dans l'eau, qui ne se sépare pas de la liqueur quand on y ajoute un excès de potasse. Si l'on mêle sa dissolution avec du sel marin, il se sépare du savon de soude.

On décante la solution qui contient la glycérine, on dissout le savon dans l'eau, et on le précipite à plusieurs reprises par l'eau, afin de le purifier. On le dissout de nouveau dans l'eau, et on traite la solution par l'acide chlorhydrique; les acides gras se réunissent à la surface, et forment une huile jaune rougeâtre, inodore, et offrant une saveur âcre. On décante cette huile, et on la maintient quelque temps à + 15° : l'acide ricinostéarique se dépose en cristaux, d'ailleurs peu nombreux. On sépare l'acide liquide, et on exprime les cristaux. On redissout ces cristaux dans 3 à 4 parties d'alcool; l'acide se dépose par refroidissement. On en obtient encore une plus grande quantité par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique refroidie.

L'acide ricinostéarique cristallise en lamelles nacrées, qui ressemblent aux cristaux d'acide margarique. Il est insipide, inodore, fusible à + 130°, et susceptible d'être distillé sans altération à une température plus élevée. Il est insoluble dans l'eau, et exige pour se dissoudre 3 parties d'alcool bouillant; mais il cristallise en grande partie à + 50°. Il existe en très-petite quantité dans l'huile de ricin : 1000 parties de cette huile ne donnent que 2 parties d'acide ricinostéarique.

D'après l'analyse de *Bussy* et de *Lecanu*, l'acide ricinostéarique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	35	70,515
Hydrogène.....	64	10,711
Oxygène.....	7	18,774

Ce rapport d'atomes n'a été calculé que d'après les résultats en centièmes, sans avoir été contrôlé par l'analyse d'un ricinostéarate. — L'acide ricinostéarique est hydraté, mais on ignore encore s'il contient 1 ou 2 atomes d'eau. D'après le nombre des atomes d'oxygène, on pourrait soupçonner qu'il a pour formule $2\,\dot{H} + C^{35}\,H^{60}\,O^{5}$, en accord avec la composition de l'acide stéarique.

Les *ricinostéarates* ressemblent aux autres sels formés par les acides gras. Mais on ne sait à ce sujet autre chose, si ce n'est qu'on obtient le sel magnésique par voie de double décomposition, qu'il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

ACIDE RICINIQUE.

On l'obtient en refroidissant jusqu'à — 6° la liqueur acide qui a fourni l'acide ricinostéarique : l'acide ricinique se congèle. On exprime ensuite la masse congelée pour la débarrasser de l'acide liquide, puis on la dessèche entre des doubles de papier brouillard, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de tache au-dessous de 0°. On dissout la masse exprimée dans un tiers de son poids d'éther à + 20°, et on refroidit la solution peu à peu au-dessous de 0° : la plus grande partie de l'acide cristallise.

On peut aussi distiller l'acide ricinostéarique, exempt d'acide liquide, jusqu'à ce qu'un tiers soit passé à la distillation; ce qui reste dans la cornue est de l'acide ricinique, mais contenant de l'acide ricinoléique en dissolution.

L'acide ricinique se présente sous forme d'une masse nacrée, d'une saveur âcre, qui ne se manifeste pas de suite, mais persiste longtemps. A la température de + 22°, il se fond en une huile incolore, et par le refroidissement il se prend en une graisse cristalline. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions rougissent fortement le papier de tournesol. A + 12°, 1 partie d'alcool dissout 3 parties d'acide, dont une grande partie cristallise à la température de 0°. La solution éthérée se comporte de même.

L'acide ricinique est hydraté; d'après *Bussy* et *Lecanu*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	35	73,469
Hydrogène.....	56	9,765
Oxygène.....	6	16,766

Ces résultats n'ont pas été contrôlés par l'analyse d'un ricinate. On pourrait en déduire la formule $\dot{H} + C^{35} H^{54} O^{5}$. Mais ces ana-

lyses ont été faites depuis plus de vingt ans ; il est probable qu'on arriverait aujourd'hui, d'après des méthodes perfectionnées, à des résultats atomiques différents.

Les *ricinates* ressemblent aux autres sels formés par les acides gras. Ceux à bases alcalines sont solubles dans l'eau; les autres y sont insolubles, mais ils se dissolvent facilement dans l'alcool.

Le *ricinate magnésique* se dépose en aiguilles blanches, brillantes, par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique. La solution exerce une réaction alcaline sur le papier de tournesol rougi.

Le *ricinate plombique*, en dissolution dans l'alcool, exerce également une réaction alcaline sur le papier de tournesol.

Acide ricinoléique.

Cet acide fut découvert par *Bussy* et *Lecanu*, qui l'appelèrent *acide élaïodique*. Il est constitué par les acides huileux qui restent après la séparation des deux acides précédents. Après avoir éliminé la plus grande partie de l'acide ricinique par la distillation, on obtient le reste de cet acide par un abaissement de température au-dessous de 0°. On met la masse coagulée sur du papier brouillard refroidi, qui s'imprègne de la partie liquide, et qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'il en soit complétement imbibé. On éloigne le feuillet supérieur sur lequel se trouve l'acide ricinique, et on épuise les autres feuillets imbibés par de l'alcool, ou on les fait bouillir avec de l'eau : l'acide ricinoléique se ramasse à la surface de l'eau. On évapore la solution alcoolique jusqu'à ce qu'il ne reste plus que l'acide.

C'est un liquide oléagineux, jaune, d'une saveur âcre, rougissant le papier de tournesol, et cristallisant à quelques degrés au-dessous de 0°. Il est insoluble dans l'eau, et miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. C'est un acide hydraté, qui a été analysé par *L. Svanberg* et *Kalmodin*. L'acide employé pour l'analyse avait été exposé à une température de + 3° et + 5°, afin de séparer tout l'acide ricinique, que l'on enlève ensuite à la même température par le filtre. On le satura incomplétement par l'ammoniaque caustique, et on filtra la liqueur. Le liquide filtré fut traité par le chlorure barytique, le précipité bien lavé à l'eau, puis dissous dans l'alcool bouillant et la solution abandon-

née à la cristallisation. Le sel barytique fut cristallisé jusqu'à cinq fois, sans que sa composition s'en altérât; on pouvait donc le considérer comme pur. Ce sel barytique se trouva composé de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.	58,776	36	59,161
Hydrogène.	8,964	66	9,009
Oxygène.	11,480	5	10,937
Baryte.	20,780	1	20,893

De là on déduit pour l'acide anhydre la composition :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.	74,193	36	74,784
Hydrogène	11,418	66	11,389
Oxygène	14,389	5	13,827

Poids atomique : = 3616,20.

Les *ricinoléates* alcalins sont solubles dans l'eau; les autres y sont insolubles, mais ils se dissolvent dans l'alcool. Le sel barytique est plus soluble que le sel calcique; et ce dernier, à son tour, est plus soluble que le sel plombique, qui se dissout presque également bien dans l'alcool, tant à froid qu'à chaud.

ACIDE RICINÉLAÏDIQUE (*acidum ricinelaidicum*) (1).

L'un des acides de l'huile de ricin, probablement l'acide ricinoléique, a la propriété de se changer, par l'action de l'acide nitreux ou de l'acide sulfureux, en un acide cristallin particulier, découvert par *Boudet*, qui l'appela *acide palmique*, nom qui doit être rejeté.

Boudet fit ces recherches, non pas sur les acides isolés, mais sur l'huile de ricin. Il obtint ainsi, comme nous l'avons fait voir pour l'acide élaïdique, une matière grasse cristalline, qu'il appela *palmine*, mais qui devra être nommée *ricinélaïdine*.

(1) Voyez : *De l'action de l'acide hyponitrique sur les huiles et les produits qui en résultent*, par Félix Boudet. (Annales de chimie et de physique, t. L, p. 391.)

(*Note du traducteur.*)

On saponifie cette matière grasse avec de la potasse, on traite le savon d'après les préceptes indiqués précédemment, et on en sépare l'acide par l'acide chlorhydrique, en employant pour cela une solution bouillante de savon. Après le refroidissement, on lave bien l'acide, et on l'exprime entre des doubles de papier brouillard, pour en séparer les acides liquides. On le dissout ensuite dans l'alcool, et on le laisse se déposer par l'évaporation spontanée.

L'acide ricinélaïdique forme, d'après *Boudet*, des aiguilles disposées en rayons; il a une odeur particulière, assez agréable, qui est surtout marquée pendant la fusion. Fondu, il se solidifie à + 50°. Soumis à la distillation sèche, il se décompose en grande partie, et donne beaucoup d'huile volatile, de manière qu'il ne passe que $\frac{1}{10}$ de l'acide non altéré. On peut l'extraire du produit de la distillation, en traitant celui-ci par la potasse. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool anhydre et l'éther. Quatre parties d'alcool hydraté de 0,916 densité dissolvent à + 50° une partie de l'acide, qui est encore plus soluble dans l'alcool bouillant. La solution rougit le papier de tournesol. Par l'évaporation, l'acide cristallise en aiguilles régulières, tandis qu'une autre partie se ramasse à la surface sous forme de gouttelettes huileuses, qui sont une combinaison de l'alcool avec l'acide : par l'évaporation de l'alcool, ces gouttelettes donnent des cristaux. Cette cristallisation est surtout abondante, quand on fait refroidir une solution alcoolique de l'acide, saturée à chaud.

Playfair étudia ensuite l'acide ricinélaïdique. Il le prépara en traitant les acides gras bien lavés de l'huile de ricin par de l'acide nitrique étendu, préalablement saturé d'acide nitreux. Ces acides se convertirent en une masse jaunâtre, semblable à de la cire, et qu'il purifia par des cristallisations répétées dans l'alcool; la partie non solidifiée des acides de l'huile de ricin resta en dissolution. Saturés par la potasse, ces acides se colorèrent en rouge, absolument comme cela arrive pour l'acide élaïdique, retiré de l'acide oléique brut. L'acide ricinélaïdique se déposa anhydre sous forme d'une masse cristalline, dont le point de fusion était entre + 44°,5 et 45°,5. Par le refroidissement, il se prit en groupes de cristaux stellaires.

En employant l'acide retiré, à l'aide de l'acide nitreux, de la ricinélaïdine purifiée par l'alcool, on obtient l'acide hydraté, qui fond à + 44°,16.

La composition et le poids atomique de l'acide ricinélaïdique furent déterminés par les analyses de l'acide tant hydraté qu'anhydre, ainsi que du sel argentique et de la combinaison éthylique. En voici les résultats :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	34	73,958	34	71,625
Hydrogène.....	64	11,564	66	11,549
Oxygène.....	5	14,478	6	16,826

Poids atomique : 3453,24. Le poids atomique de l'acide hydraté est 3565,92; il renferme 1 atome ou 3,154 pour cent d'eau. Bien que ces nombres ne s'accordent pas avec l'analyse de l'acide ricinique faite par *Svanberg* et *Kalmodin* (il y a une différence de 1 atome de carbone de moins), il est cependant manifeste que ces acides sont isomères, comme les acides élaïdique et oléique (1).

Les *ricinélaïdates alcalins* sont solubles dans l'eau; les autres y sont insolubles. Les premiers ont une réaction alcaline, et ne cristallisent pas. L'acide ricinélaïdique donne avec les alcalis des bisels insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, où ils cristallisent. Les ricinélaïdates *calcique*, *magnésique*, *plombique* et *cuivrique* sont solubles dans l'alcool : ils cristallisent mieux par l'évaporation spontanée que par le refroidissement. — Le *sel magnésique* fond au-dessous de + 100°, se dissout facilement dans l'alcool chaud, et présente une réaction alcaline. — Le *sel cuivrique* est vert. Quand on le fait bouillir longtemps dans une solution alcoolique, il se dépose un sous-sel. — Le *sel argentique* est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther; mais il se dissout dans l'ammoniaque.

(1) En comparant l'analyse du ricinélaïdate barytique de *Playfair* (C = 75,12 et H = 12,48) avec l'analyse du ricinoléate barytique de *Svanberg* et *Kalmodin*, on a :

	Svanb. et Kal.	P.
Carbone.	58,736	58,103
Hydrogène.	8,964	9,087
Oxygène.	12,480	11,360
Baryte.	20,780	21,450

Acide de l'huile de behen.

En analysant l'huile extraite des fruits (*nuces behen*) du *guilandina moringa* Lin. (*moringa oleifera* Lam.), *Mulder* trouva, outre les acides margarique et oléique, deux acides solides; il appela l'un *acide béhénique;* quant à l'autre, il fut obtenu en trop petite quantité pour qu'il devînt possible d'en faire la description. L'*acide béhénique* (*acidum behenicum*) a été examiné par *Völcker*, sous la direction de *Mulder*. On l'obtient avec les autres acides, en saponifiant l'huile par la potasse, et séparant les acides par l'acide chlorhydrique. L'acide oléique, qui est identique avec celui de l'huile d'olive, on l'exprime à une température inférieure à + 15°, en observant pour sa séparation complète les mesures de précaution ordinaires. Les acides solides ainsi obtenus représentent le $\frac{17}{100}$ du poids de l'huile employée. En les dissolvant dans de l'esprit-de-vin, il reste l'acide qui n'a pas reçu de nom; on le purifie en le faisant cristalliser dans de l'alcool concentré bouillant. Il fond à + 83°, contient 81,68 pour cent de carbone, 13,86 d'hydrogène et 4,51 d'oxygène, composition qui approche de celle des cires.

Quant à l'acide dissous dans l'esprit-de-vin, on le sépare par l'évaporation, et on le redissout dans de l'alcool concentré bouillant : une partie se dépose déjà avant le refroidissement de l'alcool; on la recueille à part. Une autre partie ne cristallise qu'après un certain degré d'évaporation de l'alcool, et une troisième ne s'obtient qu'après une évaporation prolongée. La partie intermédiaire est un mélange qu'on traite de même par l'alcool. Après qu'on a soumis au même traitement réitéré la première et la dernière partie isolément, on réussit à les séparer : on obtient ainsi un acide qui fond entre + 50° et 60° : c'est l'acide margarique; et un autre qui fond à + 76° et se solidifie entre + 70° et 72° : c'est l'acide béhénique.

Cet acide ressemble beaucoup, par son aspect, à l'acide stéarique. Après la fusion, il se prend en cristaux aciculaires, nacrés, brillants, durs, et faciles à réduire en poudre. On en ignore les autres propriétés.

Il a été analysé tant à l'état libre qu'en combinaison avec la baryte et avec l'oxyde éthylique. En voici les résultats :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	42	79,538	42	77,345
Hydrogène...	82	12,899	84	12,850
Oxygène.....	3	7,563	4	9,805

Le poids atomique de l'acide anhydre est 3966,72. Formule : $C^{42} H^{82} O^{3} = \overline{B}hn$. L'acide hydraté est $= \dot{H} + \overline{B}hn$. Il a pour poids atomique 4079,20, et renferme 2,76 pour cent d'eau.

Les *béhénates* ressemblent en général aux sels formés par les acides gras. Ceux à base alcaline sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; ceux à base terreuse et métallique sont des précipités obtenus par double décomposition. La solution du sel sodique dans l'alcool concentré bouillant se prend en gelée par le refroidissement, et le sel ne prend pas alors de forme cristalline dans la liqueur. Dans une solution alcoolique chaude étendue, on peut l'obtenir en grains cristallins.

Walter a retiré d'autres acides gras de l'huile extraite des fruits du *moringa aptera*. Au rapport de ce chimiste, cette huile contient, outre quelques traces d'acides stéarique et margarique, un acide gras qu'il appela *acide bénique*, et un acide oléique particulier, qu'il désigna sous le nom d'*acide moringique*.

Acide bénique (*acidum benicum*).

On le sépare de l'acide moringique en raison de sa plus grande solubilité. Après que l'acide margarique s'est déposé, on obtient, par l'évaporation spontanée de l'alcool, l'acide bénique en gros mamelons, qu'on redissout dans le moins d'alcool possible; on obtient encore en résidu un peu d'acide margarique.

L'acide bénique est incolore, insipide, inodore; il rougit le papier de tournesol, fond entre + 52° et 53°, se dissout facilement dans l'alcool froid, et se dépose par l'évaporation sous forme de mamelons. On l'a analysé, tant libre qu'en combinaison avec l'oxyde éthylique, et on l'a trouvé composé de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone	30	77,296	30	74,425
Hydrogène	58	12,414	60	12,365
Oxygène.....	3	10,290	4	13,210

Poids atomique : 2915,52. Formule : $C^{30} H^{58} O^{3} = \overline{B}n$. L'acide hydraté est $= \dot{H} + \overline{B}n$; il a pour poids atomique 3028,0, et renferme 3,716 pour cent d'eau.

Acide moringique (*acidum moringicum*).

On l'obtient d'après les préceptes indiqués pour la préparation de l'acide oléique. Il est fluide, a une saveur de graisse, suivie d'un arrière-goût âcre, rougit la teinture de tournesol, a pour poids spécifique 0,908 à + 12°,5 ; il est très-soluble dans l'alcool froid, dans l'éther et l'essence de térébenthine. Il cristallise à 0°. L'analyse de l'acide desséché à + 100°, et de sa combinaison éthylique, a donné le résultat suivant :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone	30	77,964	30	75,044
Hydrogène	54	11,657	56	11,636
Oxygène.....	3	10,379	4	13,320

Poids atomique : 2890,56. Le poids atomique de l'acide hydraté est 3003,04, et il contient 3,745 pour cent d'eau.

C'est une chose singulière de voir des acides si différents contenus dans une même espèce d'huile. On peut donc se demander si, dans les expériences de *Walter*, les acides solide et liquide ont été exactement séparés l'un de l'autre.

Acide palmistéarique (*acidum palmistearicum*) (1).

Cet acide est contenu dans une huile jaune, butyracée, qu'on

(1) Voyez : *Sur un nouvel acide gras retiré de l'huile de palmes*, par Frémy. (Journal de pharmacie, t. XXVI, 757.)

rencontre dans le commerce sous le nom d'*huile de palme* (*oleum palmæ*), d'où le nom de l'acide. L'acide palmistéarique fut d'abord décrit par *Zier* comme un acide particulier; mais cette donnée ne fut complétement confirmée que par *Frémy*, qui proposa le nom d'*acide palmitique*.

Pour obtenir cet acide, on saponifie l'huile de palme par la potasse, et on purifie le savon d'après les préceptes généraux déjà indiqués, jusqu'à ce qu'il soit devenu incolore; on sépare ensuite l'acide d'après le procédé ordinaire, et on le lave bien à l'eau chaude. On le dissout ensuite dans l'alcool bouillant, et on le laisse se déposer par le refroidissement; on répète cette opération jusqu'à ce que l'acide ait son point de fusion permanent à + 60°.

L'acide séparé par l'acide chlorhydrique est un mélange d'acide oléique ordinaire et d'acide palmistéarique. Si on le soumet à la distillation sèche, l'acide oléique est détruit, pendant que l'acide palmistéarique passe sans altération. Le produit de la distillation, on le fait bouillir avec beaucoup d'eau, en partie pour dissoudre l'acide pyroléique, en partie pour volatiliser l'acide caprinique, l'acide capranique et l'huile volatile, qui ont pris naissance. On purifie ensuite l'acide palmistéarique bouilli par des cristallisations répétées dans l'alcool.

On peut encore préparer l'acide palmistéarique en dissolvant l'huile de palme dans l'acide sulfurique concentré, et plaçant cette solution sous une cloche, à côté d'un vase rempli d'eau: l'acide sulfurique se dilue peu à peu en absorbant l'humidité, pendant que l'acide palmistéarique se dépose.

L'acide palmistéarique cristallise en lames, tout à fait semblables aux cristaux de l'acide margarique. Il a le même point de fusion que ce dernier; mais, fondu à une température de + 250°, il est altéré de manière que, dissous dans l'alcool bouillant, il cristallise, non plus en paillettes, mais, en grains. En même temps sa composition et ses propriétés sont changées. Chauffé dans un vase distillatoire à l'abri du contact de l'air, il peut être distillé en ne se décomposant que partiellement. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant, et se dissout le mieux dans l'éther.

Recherches sur l'huile de palmes, par Stenhouse. (Annales de Liebig, t. XXXVI, p. 50.)

(*Note du traducteur.*)

D'après les analyses concordantes de *Frémy* et de *Stenhouse*, l'acide palmistéarique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	32	77,776	32	75,045
Hydrogène....	62	12,517	64	12,467
Oxygène.....	3	9,707	4	12,488

Poids atomique : = 3090,70. Formule : $C^{32} H^{62} O^{3} = \overline{P}lst$. L'acide hydraté est $= \dot{H} + \overline{P}lst$; il a pour poids atomique 3263,18, et renferme 3,512 pour cent d'eau.

Les *palmistéarates* n'ont guère été étudiés. Ceux à base alcaline sont solubles dans l'eau. Le *sel argentique*, dont l'analyse a servi à la détermination du poids atomique de l'acide, est un précipité blanc, volumineux, anhydre, et tout à fait inaltérable à la lumière après sa dessiccation complète.

Transformations de l'acide palmistéarique. Ces transformations ont été étudiées par *Frémy*. 1. *Action du chlore.* Le gaz chlore n'agit pas sur l'acide solide ; mais si on le fait arriver à + 100° sur l'acide fondu, celui-ci l'absorbe avec dégagement de gaz acide chlorhydrique. L'acide palmistéarique perd par-là la faculté de se solidifier par le refroidissement. L'échange ne dépasse pas 4 équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par du chlore. Suivant *Frémy*, on le maintient le mieux à ce point en faisant fondre l'acide dans l'eau, et y conduisant le gaz chlore. Le produit est poisseux et épais. Si l'on fait l'opération à + 100° sous l'influence de la lumière directe du soleil, la transformation s'étend plus loin : l'acide durcit davantage et devient résineux. Après l'avoir laissé pendant quatorze jours à l'action du soleil et du gaz chlore, *Frémy* trouva dans le produit 60 pour cent de chlore, sans que cependant tout l'hydrogène ait été échangé.

Le produit obtenu avec le concours de la lumière directe du soleil, *Frémy* le trouva composé de $C^{32} H^{54} Cl^{8} O^{3} + \dot{H}$. Mais l'analyse ne donna que 34, 2 pour cent de chlore, au lieu de 35,6 ; ce qui semble démontrer que l'expérience fut arrêtée trop tôt.

Au rapport de *Frémy*, ces combinaisons ont encore le caractère d'un acide gras, et, selon toute apparence, elles saturent la

même quantité de base que l'acide palmistéarique, d'où elles proviennent. Mais elles ont une plus grande tendance que l'acide intact à former des sursels.

Ce chimiste a d'ailleurs constaté d'une manière générale que tous les acides gras tendent à échanger l'hydrogène contre du chlore, sans perdre leurs propriétés d'acide gras.

2. Par l'*application de la chaleur*, entre + 250° et + 300° au contact de l'air, l'acide palmistéarique se décompose : 1 atome de carbone et 2 atomes d'hydrogène s'oxydent de manière à former de l'acide carbonique et de l'eau, en même temps qu'il se produit un acide nouveau. *Frémy* le considère comme isomère avec l'acide palmistéarique; mais *Schwartz* montra que c'était un acide particulier, et lui donna le nom d'*acide palmitanique*.

L'acide palmitanique se rencontre aussi dans le commerce ; on l'obtient, comme produit de fabrication des bougies stéariques, après avoir blanchi et saponifié l'huile de palme ; c'est dans ces bougies que *Schwartz* l'a découvert. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool; on le distingue de l'acide palmistéarique par sa cristallisation grenue et mate, ainsi que par son point de fusion moins élevé.

Il possède les propriétés suivantes : Cristallisé dans l'alcool, il présente l'aspect d'une matière grenue, d'un blanc mat, pur, insipide, inodore, et rougissant le papier humide de tournesol. Fondu, il se solidifie à + 51° en une masse amorphe, opaque, ondulée à la surface, et à cassure fibreuse. On peut le distiller en grande partie sans altération, et le purifier ensuite par l'alcool, en le débarrassant des produits de décomposition auxquels il se trouve mêlé. Il se dissout dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid ; il est aussi soluble dans l'éther.

L'acide palmitanique (son poids atomique a été déterminé par l'analyse de la combinaison éthylique) se compose, d'après les analyses concordantes et nombreuses de *Schwartz*, de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	31	77,543	31	74,744
Hydrogène....	60	12,467	62	12,417
Oxygène.....	3	9,990	4	12,839

Poids atomique : = 3003,12. Formule : $C^{31} H^{60} O^3 = \overline{P}lt$. Le poids atomique de l'acide hydraté est 3115,60, et celui-ci renferme 1 atome ou 3,62 pour cent d'eau.

Les palmitanates à base alcaline sont solubles dans l'eau ; mais ils deviennent d'ordinaire gélatineux, et se dessèchent en une masse amorphe, qui offre rarement des indices de cristallisation. Les sels terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau, et très-peu solubles dans l'alcool. L'acide palmitanique a une grande tendance à former des sursels, de manière qu'il est rare d'obtenir à l'état de précipité un sel insoluble, exactement neutre. Du reste, on les a peu étudiés.

L'acide palmitanique se décompose très-difficilement par l'acide nitrique; il donne naissance aux produits ordinaires des acides gras. Le résidu qui reste insoluble, même après plusieurs jours d'ébullition avec l'acide nitrique de 1,2 densité, est encore de l'acide palmitanique non altéré.

Acide cocostéarique (*acidum cocostearicum*) (1).

L'huile butyreuse qu'on retire des noix de cocos renferme un acide gras particulier, découvert par *Brandes*, qui l'appela *acide cocique*.

Le mélange obtenu en traitant le savon de cette huile, de la manière ordinaire, par l'acide chlorhydrique, se compose d'acide cocostéarique et d'acide oléique. Par un refroidissement considérable, l'acide cocostéarique se dépose, et on sépare l'acide oléique par l'expression. On dissout ensuite le premier dans l'alcool, et on l'y fait cristalliser à différentes reprises, jusqu'à ce qu'il ait perdu son odeur âcre, inhérente à l'acide oléique, et que son point de fusion se maintienne à + 35°.

L'acide cocostéarique, ainsi purifié, cristallise en aiguilles par le refroidissement de sa solution dans l'alcool aqueux, tandis qu'il se dépose en grains par l'évaporation spontanée de sa solution dans l'alcool anhydre. Il est incolore, insipide, inodore, fond à + 35°,

(1) Voyez : *Sur l'acide cocique*, par Brandes. (Nouvelles Archives de Brandes, t. XV, p. 115.)

Sur l'acide cocostéarique, par Bromeis. (*Ibid.*, t. XXXV, p. 277.)

(*Note du traducteur.*)

et se solidifie en une masse amorphe, talqueuse. D'après *Brandes*, il bout à + 230°, et peut être en partie distillé sans altération. Suivant le même chimiste, en dissolution saline il peut être partiellement distillé avec les vapeurs d'eau, d'autant plus facilement que le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau. Il ne se dissout pas dans l'eau, tandis que l'alcool anhydre à + 10° dissout beaucoup plus que son poids d'acide. A — 3°, 1 partie d'alcool anhydre en dissout 1 $\frac{1}{3}$ partie. L'alcool de 0,75 en dissout également une très-grande quantité. La solution rougit le papier de tournesol. L'éther le dissout en toutes proportions; après l'évaporation de ce véhicule, il reste à l'état amorphe.

La composition de l'acide cocostéarique a été déterminée par *Bromeis*, d'après l'analyse tant de l'acide hydraté que du sel argentique. En voici le résultat :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	27	76,459	27	73,349
Hydrogène . . .	52	12,232	54	12,186
Oxygène	3	11,309	4	14,465

Poids atomique : = 2652,72. Formule : $C^{27} H^{52} O^{3} = \overline{C}ost$. L'acide hydraté est $\dot{H} + \overline{C}ost$; il a pour poids atomique 2765,20, et contient 4,068 pour cent d'eau.

Saint-Evre, qui examina aussi la composition de cet acide, soutient que *Bromeis* n'avait pas réussi à se procurer un produit bien pur d'acide oléique, dont une petite quantité altérerait, non pas les propriétés, mais la composition de l'acide cocostéarique. Après six à huit cristallisations répétées, il obtint un produit exempt d'acide oléique, et qui donna à l'analyse les résultats suivants :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	22	74,621	22	71,014
Hydrogène	42	11,833	44	11,798
Oxygène	3	13,546	4	17,188

Poids atomique : 2214,72. Formule : $C^{22} H^{42} O^{3}$. L'acide hydraté, $\dot{H} + \overline{C}ost$, a pour poids atomique 2327,20, et renferme 4,833 pour cent d'eau.

Les *cocostéarates* ressemblent tout à fait aux sels formés par les acides gras solides. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau ; ils deviennent gélatineux par l'évaporation, et amorphes par la dessiccation. Les autres sels sont insolubles. Ceux à base alcaline se décomposent, par une addition d'eau ou de quelques gouttes d'acide acétique, en formant des bisels insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, où ils peuvent cristalliser. Cette solution alcoolique donne avec les sels terreux et métalliques des précipités de bisels, assez peu solubles. Le sel argentique, qui se produit le mieux par voie de double décomposition dans des solutions alcooliques, est un précipité floconneux, d'un blanc de neige, fusible à + 55°, peu soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther.

Acide myristéarique (*acidum myristearicum*) (1).

Cet acide est contenu dans l'huile butyracée de la noix de muscade. Il fut découvert et décrit par *Playfair*, qui l'appela *acide myristique*, d'après le nom générique du muscadier (*myristica*). Suivant *Pless*, on le trouve aussi dans la graisse des insectes du genre *coccus*.

On l'extrait de l'huile de muscade d'après les procédés indiqués pour la préparation des acides précédents, et on le purifie de même par des cristallisations répétées dans l'alcool.

L'acide myristéarique cristallise en paillettes soyeuses ; il est incolore, insipide, inodore, fond entre + 48° et + 49°, et se solidifie en une masse cristalline d'un blanc de neige. Par la distillation sèche, il se décompose partiellement, pendant qu'une autre partie passe sans altération. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool beaucoup plus à chaud qu'à froid ; et cette solution rougit le papier de tournesol. Il est très-soluble dans l'éther chaud, et se dépose en grande partie par le refroidissement. D'a-

(1) Voyez : *Sur un nouvel acide gras, contenu dans la noix de muscade*, par Playfair. (Philosophical magasine, t. XVIII, p. 102 ; année 1842.)

(*Note du traducteur.*)

près les analyses que *Playfair* a faites de l'acide hydraté et du sel argentique, il se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	28	76,756	28	73,730
Hydrogène. . .	54	12,296	56	12,249
Oxygène.	3	10,948	4	14,021

Poids atomique : 2740,32. Formule : $C^{28} H^{54} O^{3} = \overline{M}st$. L'acide hydraté est $\dot{H} + \overline{M}st$; il a pour poids atomique 2852,80, et renferme 3,943 pour cent d'eau. Il diffère de l'acide cocostéarique par 1 atome de carbone et 2 atomes d'hydrogène qu'il renferme de plus.

Les *myristéarates* ressemblent aux sels formés par les acides gras. Ceux à base alcaline donnent des solutions liquides qui ne deviennent pas gélatineuses, et ne sont pas précipitées par la dilution.

Myristéarate potassique, $\dot{K}\,\overline{M}st$. On l'obtient en saturant l'acide myristéarique, à la température de l'ébullition, par du carbonate potassique, évaporant la solution jusqu'à siccité et dissolvant le résidu dans l'alcool anhydre, qui sépare un excès de carbonate alcalin, et laisse après l'évaporation le sel à l'état cristallin. Il se dissout aussi dans l'éther.

Le *myristéarate barytique*, $\dot{B}a\,\overline{M}st$, est un précipité blanc, peu soluble dans l'alcool.

Le *myristéarate plombique*, $\dot{P}b\,\overline{M}st$, s'obtient à l'état de précipité blanc, quand on traite le myristéarate potassique par le nitrate plombique. Au rapport de *Playfair*, en faisant bouillir la matière grasse de la noix de muscade (myristéarine) avec de l'oxyde plombique, on obtient de la glycérine et du myristéarate plombique, dont 4 atomes se combinent avec 1 atome de sous-acétate plombique, pour former un précipité blanc, ayant pour composition : $\dot{P}b^{3}\,\overline{A}c + 4\,\dot{P}b\,\overline{M}st$.

Myristéarate cuivrique, $\dot{C}u\,\overline{M}st$. C'est un précipité d'un vert pâle, hydraté.

Myristéarate argentique, $\dot{A}g\,\overline{M}st$. C'est un précipité volumi-

neux, léger, blanc, qui noircit rapidement à la lumière du soleil. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique, où il se dépose par l'évaporation spontanée en gros cristaux transparents. On n'a pas dit si ces cristaux sont exempts d'ammoniaque.

Quant aux *transformations de l'acide myristéarique*, on n'a étudié, bien qu'incomplétement, que l'action de l'acide nitrique. Cet acide dissout et décompose peu à peu l'acide cocostéarique. La partie non dissoute est inaltérée, et il reste en dissolution dans l'acide nitrique des produits solubles, non précipitables par l'eau.

Acide cocculostéarique (*acidum cocculostearicum*) (1).

L'huile retirée des graines du *menispermum cocculus* contient un acide particulier que *Francis* a découvert et décrit sous le nom d'*acide stéarophanique*, de στέαρ, graisse, et φαίνομαι, je parais.

On extrait des graines la matière grasse (cocostéarate lipylique), on la saponifie, et on en sépare l'acide d'après les préceptes déjà indiqués. Dissous à la température de l'ébullition dans de l'alcool très-aqueux, il cristallise par le refroidissement.

L'acide cocculostéarique cristallise en aiguilles incolores, insipides, inodores; il fond à + 68°, et se prend par le refroidissement en aiguilles brillantes, disposées en groupes stellaires, semblables aux cristaux du minéral nommé wawellite. On n'a pas examiné comment il se comporte à la distillation sèche. Il est susceptible d'être réduit en poudre, insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool anhydre ainsi que dans l'éther. Il se dissout abondamment à chaud dans l'esprit-de-vin faible, et se dépose presque complétement par le refroidissement.

D'après les analyses que *Francis* a faites de l'acide hydraté, du sel argentique et de la combinaison éthylique, l'acide cocculostéarique se compose de :

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur les coques du Levant*, par W. Francis. (Annales de Liebig, t. XLII, p. 254.)

(*Note du traducteur.*)

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone	35	78,401	35	75,857
Hydrogène	68	12,653	70	12,602
Oxygène	3	8,946	4	11,541

Poids atomique : 3353,52. Formule : $C^{35} H^{68} O^{3} = \overline{C}clst$. L'acide cristallisé est $\dot{H} + \overline{C}clst$; il a pour poids atomique 3466,0, et renferme 3,245 pour cent d'eau.

Les cocculostéarates ressemblent en tout aux cocostéarates.

Acide laurostéarique (*acidum laurostearicum*) (1).

Cet acide fut découvert et décrit par *Marsson*, qui lui donna le nom qu'il porte. On le trouve dans la graisse solide des fruits de différentes espèces de *laurus*, comme *l. nobilis*, *l. pichurim*.

On l'obtient, comme les acides précédents, par la saponification de la graisse purifiée (laurostéarate lipylique). Mais il faut préalablement dépouiller cette graisse de toute trace d'élaïne, parce qu'on ne peut pas purifier l'acide par des cristallisations répétées dans l'alcool ou dans l'éther.

En traitant la solution de savon chaude par l'acide chlorhydrique, on sépare l'acide laurostéarique à l'état d'une huile incolore, limpide, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline, transparente. Il est insipide et inodore. Il fond entre + 42° et 43°. On n'a pas examiné comment il se comporte à la distillation sèche. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; il ne cristallise dans aucune de ces dissolutions, pas même dans l'alcool aqueux bouillant, ni par le refroidissement, ni par l'évaporation spontanée. Les solutions rougissent le papier de tournesol.

D'après les analyses que *Marsson* a faites de l'acide libre et du sel argentique, l'acide laurostéarique se compose de :

(1) Voyez : *Sur l'huile solide des baies de laurier*, par Marsson. (Annales de Liebig, t. XLI, p. 329.)

(*Note du traducteur.*)

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone	24	75,44	24	72,046
Hydrogène...	46	12,01	48	11,969
Oxygène	3	12,55	4	15,985

Poids atomique : 2389,82. Formule : $C^{24} H^{46} O^{3} = \overline{L}st$. L'acide fondu est $\dot{H} + \overline{L}st$; il a pour poids atomique 2502,4, et renferme 4,495 pour cent d'eau.

Les *laurostéarates* ressemblent en général aux sels formés par les acides gras. Ceux à base alcaline sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais ils n'y cristallisent point. Les solutions aqueuses, très-étendues, déposent des bisels. Les laurostéarates terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau. Le sel argentique est un précipité blanc, léger, volumineux, qui, étant convenablement desséché, ne noircit pas à la lumière du soleil. Sa solution ammoniacale, abandonnée à l'évaporation spontanée, dépose des aiguilles fines; mais on n'a pas examiné si ces cristaux renferment de l'ammoniaque.

B. Acides gras volatils qui passent avec les vapeurs d'eau pendant la distillation.

Nous avons déjà dit que *Chevreul* a divisé les acides gras en fixes et en volatils. Cette dernière division comprend des acides qui, naturellement combinés à l'oxyde lipylique, en compagnie avec les acides fixes, constituent des matières grasses particulières. Ressemblant sous quelques rapports aux acides gras, ils en diffèrent sous d'autres. Le nombre de ces acides connus n'est pas encore bien considérable. Nous en avons déjà décrit plusieurs, comme l'acide butyrique, qui, associé aux acides capranique, capronique et caprinique, existe dans le beurre; l'acide valérianique, qui se trouve dans la graisse de divers cétacés, tels que les dauphins, les phoques, ainsi que dans la graisse de certains poissons. Les combinaisons de l'oxyde lipylique, exposées à l'air et à l'humidité, éprouvent une décomposition insensible et permanente: il se développe de la glycérine, et les acides volatils hydratés sont

mis en liberté. Ces derniers se dégagent alors avec l'odeur qui les caractérise, et qui peut servir à distinguer les matières grasses entre elles. C'est ainsi que le beurre rance acquiert une odeur désagréable provenant de l'acide butyrique; l'huile de poisson, une odeur d'acide valérianique, indépendante des acides qui les accompagnent, et qui n'ont pas encore été exactement préparés. Un grand nombre d'huiles végétales et de matières grasses longtemps conservées exhalent à la longue une odeur particulière, due sans doute à des causes semblables. Quoi qu'il en soit, il est certain que beaucoup de ces acides gras volatils, qui se rencontrent dans les huiles et les graisses, restent encore à découvrir. Leur découverte n'est pas facile, car il faut opérer sur des quantités très-considérables de matière pour obtenir une quantité d'acide volatil suffisante pour en faire l'étude. Les acides gras volatils que nous allons encore décrire sont :

Acide cévadique (*acidum cevadicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Pelletier* et *Caventou*. Pour l'obtenir, on épuise la cévadille (graine de *veratrum sabadilla*) par l'éther, qui dissout une huile grasse, composée de stéarine et d'élaïne; on distille l'éther pour le séparer de l'huile, on saponifie celle-ci par la potasse caustique, on décompose le savon par l'acide tartrique, on sépare par filtration les acides gras mis en liberté, et on distille la liqueur; il passe dans le récipient de l'acide cévadique, étendu de beaucoup d'eau. On sature le produit de la distillation par l'eau de baryte, on évapore la liqueur à siccité, on mêle le sel barytique dans une cornue avec de l'acide phosphorique en dissolution sirupeuse, et on distille. L'acide cévadique se sublime en aiguilles blanches, nacrées, qui entrent en fusion à la température de + 20°, répandent la même odeur que l'acide butyrique ou du beurre rance qui doit son odeur à l'acide butyrique, et se subliment à quelques degrés au-dessus de leur point de fusion. Cet acide est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels conservent jusqu'à un certain point l'odeur qui lui est propre.

(1) Voyez : *Examen chimique de plusieurs végétaux de la famille des colchicées*, etc., par Pelletier et Caventou. (Annales de chimie et de physique, t. XIV, p. 69.)

(*Note du traducteur.*)

Le sel ammonique fait naître dans la dissolution des sels ferriques un précipité blanc.

Acide crotonique (1).

Cet acide a été également découvert par *Pelletier* et *Caventou*. Ils l'ont trouvé dans l'huile tirée de la semence du *croton tiglium;* ils croyaient d'abord que cette graine, connue en France sous le nom de *graine de pignon d'Inde*, provenait du *jatropha curcas*, raison pour laquelle ils l'avaient appelé *acide jatrophique*. *Brandes* a soumis cet acide à un examen plus étendu, et lui a donné le nom d'*acide crotonique*. On l'obtient de l'huile extraite de la graine au moyen de l'éther ou de l'alcool. On mêle cette huile avec de la magnésie et de l'eau, on évapore ce mélange jusqu'à siccité, puis on extrait l'huile par l'éther, et on distille le résidu magnésien avec de l'acide phosphorique. Mais par ce moyen on n'obtient qu'une très-petite quantité d'acide, absolument comme quand on traite le beurre rance pour en extraire l'acide butyrique, et la majeure partie de l'acide reste dans l'huile. Il vaut donc mieux convertir l'huile en savon, décomposer celui-ci par l'acide tartrique, filtrer et distiller la liqueur dans un appareil bien luté; on obtient ainsi un produit de distillation acide, doué d'une odeur âcre et désagréable. On le sature par l'eau de baryte, on l'évapore à siccité, et l'on décompose le sel barytique par de l'acide phosphorique le plus concentré possible. On reçoit l'acide qui distille dans un récipient dont les jointures sont bien lutées, et que l'on a soin de refroidir jusqu'à — 5° au moins. L'acide s'y congèle. *Buchner* et *de Valta* extraient l'acide immédiatement de la graine du *croton tiglium*, qu'ils débarrassent de son enveloppe, qu'ils pilent et qu'ils font bouillir avec une dissolution étendue d'hydrate potassique, jusqu'à ce que toute l'huile soit saponifiée. On obtient ainsi une liqueur brune, d'une odeur désagréable, que l'on filtre à travers un linge, et que l'on mêle avec de l'acide sulfurique en faible excès; après quoi, on distille la liqueur jusqu'à ce qu'un tiers ait passé dans le récipient, qui doit être bien bouché et refroidi. On concentre l'acide comme nous venons de le dire. — L'acide solidifié est très-volatil, et se volatilise à quelques

(1) Voyez la note précédente.

degrés au-dessus de 0°, en répandant une odeur pénétrante, nauséabonde, qui irrite le nez et les yeux. Il rougit le papier de tournesol, a une saveur âcre, cause des inflammations, et agit comme un poison.

Les *crotonates* sont inodores; l'acide perd toute odeur par la saturation. — Le *crotonate potassique* cristallise en prismes rhomboïdaux, ne s'altère pas à l'air, et se dissout difficilement dans l'alcool de 0,85. — Le *crotonate barytique* est très-soluble dans l'eau, et se dépose, pendant l'évaporation de la solution, à l'état de cristaux nacrés, ou sous forme d'une poudre blanche. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau. — Le *crotonate magnésique* est un précipité grenu, très-peu soluble dans l'eau. — Le *crotonate ammonique* fait naître un précipité jaune isabelle dans la dissolution du sulfate *ferreux*, des précipités blancs dans les dissolutions des sels *plombiques*, *cuivriques* et *argentiques*.

Acide hircique (*acidum hircicum*) (1).

Cet acide a été découvert par *Chevreul* dans la graisse de bouc, *hircus*; d'où le nom de l'acide. C'est à cela que les boucs doivent leur odeur forte caractéristique.

Pour l'obtenir, on saponifie 4 parties de graisse de bouc avec 1 partie d'hydrate potassique dissous dans 4 parties d'eau; on décompose la solution par l'acide phosphorique ou l'acide tartrique, on sépare les acides gras, on les lave, et on distille le reste de la liqueur acide avec l'eau de lavage. Si un échantillon du liquide distillé laisse un résidu sur une lame de platine, il faut recommencer la distillation, parce que dans la première opération des parcelles de matière auront été mécaniquement entraînées par suite d'une production d'écume. Le liquide distillé pur, on le sature par l'hydrate barytique, on l'évapore jusqu'à siccité, et on décompose le sel pendant la distillation avec parties égales d'acide sulfurique et d'eau. Dans le produit distillé, l'acide hircique se

(1) Voyez: *Mémoire sur les causes des différences que l'on observe dans les savons, sous le rapport de leur dureté, de leur odeur*, etc., par Chevreul. (Annales de chimie et de physique, t. XXIII, p. 16.)

(*Note du traducteur.*)

trouve sous forme d'une huile volatile incolore, nageant sur l'eau qui a été entraînée.

L'acide hircique ne se solidifie pas à 0°, et exhale une odeur de bouc en même temps qu'une faible odeur d'acide acétique; il rougit le papier de tournesol; il est très-soluble dans l'alcool, et se dissout difficilement dans l'eau.

Il forme avec les bases des sels particuliers. L'*hircate potassique* est déliquescent. — Le *sel ammonique* a une odeur de bouc plus forte que l'acide. — Le *sel barytique* est peu soluble dans l'eau. Suivant *Joss*, ce sel cristallise facilement en pyramides; il est inaltérable à l'air, a une saveur amère, alcaline, et rétablit la couleur du papier de tournesol rougi. D'après une analyse faite avec une très-petite quantité d'*hircate barytique*, *Chevreul* établit la capacité de saturation de l'acide hircique = 8,13.

C. Oxyde lipylique (1).

Nous avons déjà dit que les combinaisons de l'oxyde lipylique avec les acides gras constituent les huiles et les graisses, et que l'oxyde lipylique, conformément aux bases dans les halides, ne peut pas être isolé ni obtenu à l'état d'hydrate, parce qu'il se combine aussitôt avec les éléments de l'eau pour former un corps nouveau, la glycérine.

Nous ne connaissons jusqu'à présent l'oxyde lipylique qu'en combinaison avec les acides gras. Peut-être est-il susceptible de se combiner aussi avec d'autres acides, par voie de double échange. Mais, en général, la force de combinaison de l'oxyde lipylique, ainsi que celle de l'acide gras, est très-faible; par conséquent l'échange impossible. Peut-être réussira-t-on un jour, sous l'influence de certaines conditions, à convertir, au contact des acides, la glycérine en oxyde lipylique, comme cela sera praticable pour la glycérine et l'acide butyrique; on pourrait alors produire des combinaisons d'oxyde lipylique avec d'autres acides.

D'après les analyses que *Stenhouse*, *Francis* et *Marsson* ont

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur plusieurs corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis*, par Chevreul. (Annales de chimie et de physique, t. LXXXVIII, p. 225.)

(*Note du traducteur.*)

faites des combinaisons de l'oxyde lipylique avec les acides palmistéarique, cocculostéarique et laurostéarique, l'oxyde lipylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	3	64,330
Hydrogène.	4	7,125
Oxygène..	1	28,545

Poids atomique : = 350,32. Formule : $C^3 H^4 O = \dot{L}p$. Il sera encore question de ces analyses à l'histoire des combinaisons lipyliques.

On pourra aussi admettre que l'oxyde lipylique a le poids atomique double, et qu'il a pour composition $C^6 H^8 C^2 = \dot{L}p$, neutralisable par 2 atomes d'acide. Le résultat en centièmes reste ici intact. Il est impossible de décider laquelle des deux manières de voir est la plus exacte. Ce qui milite en faveur de l'oxyde lipylique à 1 atome d'oxygène, c'est que les autres hali-bases connues ne renferment pas plus de 1 atome d'oxygène. Mais, d'un autre côté, la formation de la glycérine vient à l'appui de 2 atomes d'oxygène dans l'oxyde lipylique. Nous adopterons la première manière de voir comme la plus simple.

Les combinaisons de l'oxyde lipylique sont décomposées par la distillation sèche, et caractérisées par un corps volatil qui prend naissance, et qui s'appelle *acrol;* son odeur particulière, insupportable, irritante, décèle de très-petites quantités d'une combinaison lipylique.

Nous allons maintenant passer en revue les combinaisons de chacun des acides gras avec l'oxyde lipylique.

Margarate lipylique (*margarine*), $Lp\,\overline{M}gr$ (1). Il constitue la matière grasse solide des huiles végétales et des graisses animales, qui ne durcissent pas et qui renferment aussi du stéarate lipylique. Il n'a pu être encore exactement débarrassé de toute trace d'o-

(1) Le mot *margarine* fut d'abord employé par *Chevreul*, pour désigner le bimargarate alcalin, en paillettes, qui se dépose d'une solution étendue de savon. Il appela *stéarine* toutes les graisses solides. *Lecanu* fit ensuite voir la différence qui existe entre le stéarate et le margarate lipylique, et proposa de nommer le premier *stéarine* et le dernier *margarine*.

léate lipylique, avec lequel il paraît se combiner chimiquement dans différentes proportions. Pour le préparer, on emploie le plus avantageusement l'huile d'olive, le beurre ou la graisse d'oie. On refroidit l'huile d'olive jusqu'à + 4°, et on exprime l'élaïne pour séparer la margarine. Puis on fait fondre celle-ci et on la refroidit très-lentement, afin qu'elle ait le temps de se déposer en grains aussi gros que possible; on exprime ensuite la masse à + 12° ou 15°. Quant au beurre et à la graisse d'oie, on les fait de même refroidir lentement, et on les exprime une première fois à + 12° ou + 15°, puis une seconde fois à + 20°. Par des fusions répétées et par des refroidissements à des degrés de plus en plus élevés, on parvient à obtenir une matière grasse solide, qui fond à + 36°. On la dissout, jusqu'à complète saturation, dans un mélange bouillant de 2 parties d'alcool et de 3 parties d'éther : par le refroidissement, la margarine se dépose en grains, tandis que l'élaïne reste en grande partie dans la dissolution.

Le dépôt de margarine, on l'exprime et on le purifie par des solutions et cristallisations répétées. La margarine, exprimée en dernier lieu, renferme de l'éther, que l'on peut éliminer par l'ébullition dans l'eau. Fondue, elle ne se solidifie plus alors qu'entre + 47° et + 49°; voilà le degré qu'il a été possible d'atteindre.

La margarine cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles blanches, molles, à troncature droite aux sommets. Par l'expression, elle perd tout aspect cristallin. Suivant *Chevreul*, on peut, après la fusion, la refroidir jusqu'à + 41°, sans qu'elle commence à se solidifier; mais, au moment de sa solidification, la température s'élève à + 49°. 100 parties d'alcool anhydre en dissolvent 21,5 parties à la température de l'ébullition : elle cristallise en grande partie par le refroidissement. Traitée par la potasse et par l'acide chlorhydrique, elle donne de l'acide margarique qui fond à + 51°, et qui, d'après la table de *Chevreul* plus haut reproduite, renferme 17 pour cent d'acide oléique, ce qui correspond à environ 5 atomes d'acide margarique pour 1 atome d'acide oléique.

Bimargarate lipylique, $\dot{L}p\,\overline{M}gr + \dot{H}\,\overline{M}gr$. *Iljenko* et *Laskowski* ont obtenu ce produit en traitant du vieux fromage par de l'alcool chaud; par le refroidissement, il se dépose à l'état butyracé, à cause de l'oléine qu'il renferme. Dissous dans de l'éther bouillant, il se dépose en aiguilles blanches, fines, microscopiques, qui

se réunissent en grains de la grosseur d'un grain de chènevis, et dont le point de fusion est à + 41°. Fondu, il se congèle en laissant une espèce de graisse transparente à surface lisse. Par la saponification, ces chimistes obtinrent de l'acide margarique, fusible entre + 57° et 58°. Il n'était donc pas tout à fait exempt d'acide oléique. Mais comme, d'après la table de *Chevreul*, un centième d'acide oléique abaisse le point de solidification à + 55°, cet acide margarique ne devait tout au plus contenir qu'un trois-centième d'acide oléique. — Le bimargarate lipylique fut trouvé composé de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.	76,182	71	76,251
Hydrogène	12,324	138	12,311
Oxygène.	11,494	8	11,438

Ce résultat s'accorde avec :

2 atomes d'acide margarique	68 C + 132 H + 6 O
1 atome d'oxyde lipylique	3 C + 4 H + 1 O
1 atome d'eau	2 H + 1 O
	= 71 C + 138 H + 8 O

On n'a pas examiné si sa solution alcoolique rougit le papier de tournesol. Ainsi la margarine du beurre avait éprouvé à la longue, par le mélange du caséum dans le fromage, une demi-saponification; la moitié de l'oxyde lipylique s'est changé en glycérine, et a été remplacé par de l'eau.

Stéarate lipylique (*stéarine*) (1). On l'obtient, d'après *Lecanu*, de la manière suivante : On fait fondre de la graisse de mouton au bain-marie, dans un matras de verre à large ouverture; dès que la fusion est uniformément opérée, on retire le matras, et on mêle la graisse fondue avec son poids d'éther; on ferme bien le vase, et on l'agite. Puis on y ajoute encore une fois autant d'éther, on agite bien, et on répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait obtenu

(1) Voyez : *Sur la stéarine*, par Lecanu. (L'Institut, n° 48, p. 118.)
(*Note du traducteur.*)

une masse qui affecte, après le refroidissement, la consistance du saindoux. L'éther dissout l'oléine, la margarine et très-peu de stéarine : celle-ci reste sous forme d'une masse grenue et pultacée. On exprime la liqueur, on place la masse entre plusieurs doubles de papier brouillard, et on recommence l'expression jusqu'à ce que le papier n'en reçoive plus de tache. La masse ainsi exprimée ne se solidifie, après la fusion, qu'à + 54°, et constitue environ le cinquième du poids de la graisse employée. On la dissout une couple de fois dans l'éther bouillant, et on la fait cristalliser : elle ne fond alors qu'à + 62°. Elle est tout à fait pure lorsque la solution éthérée, décantée, laisse, après l'évaporation, un résidu qui fond également à + 62°. — On prépare la stéarine de la même manière avec l'huile de cacao.

La stéarine se dépose, par le refroidissement de sa dissolution alcoolique bouillante, sous forme de paillettes nacrées, brillantes, semblables à celles de l'acide margarique, et fusibles à + 62°. Fondue, elle se solidifie en une masse amorphe, ressemblant à de la cire blanche. Elle est facile à réduire en poudre. Par la distillation sèche, elle donne de l'acide margarique et des huiles volatiles, provenant de l'acide stéarique, et mêlés d'alcool. Elle est insoluble dans l'alcool de 0,30. L'alcool de 0,97 la dissout, à la température de l'ébullition ; mais la partie dissoute se dépose presque complétement par le refroidissement, en formant des flocons amorphes d'un blanc de neige. L'éther la dissout abondamment ; mais, par le refroidissement, il ne conserve que $\frac{1}{225}$ de son poids en dissolution. L'acide stéarique, que *Lecanu* avait obtenu par la saponification, avait son point de fusion à + 66° ; il contenait donc encore un peu d'acide oléique ou d'acide margarique. Par conséquent, cette méthode de préparation ne paraît pas donner de la stéarine absolument pure.

La stéarine a été analysée tant par *Lecanu* que par *Liebig* et *Pelouze*. Mais il est à regretter que ces derniers chimistes n'aient pas indiqué le point de fusion de la stéarine employée ou de l'acide stéarique qu'ils en obtinrent. En adoptant ces analyses, avec l'atome de carbone corrigé, on a :

	Expérience. Lecanu.	L. et P.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	76,684	76,522	71	77,358
Hydrogène.....	12,387	12,328	138	12,490
Oxygène.....	10,929	11,150	7	10,152

Le rapport atomique a été calculé d'après l'hypothèse de *Liebig* et de *Pelouze*, admettant la stéarine $= \dot{L}p\,\overline{S}tr + \overset{1}{\dot{H}}\,\overline{S}tr$. Cependant les analyses ont donné trop peu de carbone et d'hydrogène, et indiqué la présence d'un acide plus oxygéné que l'acide stéarique.

Ce résultat s'accorde parfaitement avec la composition du bimargarate lipylique, dont il vient d'être question. Pour s'assurer si la stéarine renferme un excès d'acide stéarique, *Pelouze* et *Liebig* employèrent le moyen suivant : Ils firent dissoudre le produit dans l'éther chaud, et ils cessèrent d'y ajouter de l'alcool dès que la liqueur commença à donner un précipité ; puis ils y versèrent quelques gouttes d'une solution d'hydrate potassique dans l'alcool, et ils chauffèrent le mélange jusqu'à ce que le précipité rentrât en dissolution. Ils se proposèrent par là de saturer l'excès d'acide stéarique, et d'obtenir un stéarate double potassico-lipylique. La liqueur donna, par le refroidissement, des cristaux lamellaires minces, qui augmentaient par l'évaporation spontanée. Ces cristaux ressemblaient, par leur aspect, à la stéarine ; mais ils étaient solubles dans l'eau, et leur solution, traitée par les acides, donna un précipité de stéarine, mais non d'acide stéarique.

Oléate lipylique (*oléine*, *élaïne*). Il constitue la partie liquide des huiles non siccatives, ainsi que des huiles et des graisses animales. Mode de préparation : On prend une huile non siccative, on la refroidit jusqu'à 0°, et on l'exprime à la même température ; la plus grande partie de la margarine reste sur le linge, tandis que l'oléine a passé, mais souillée de quelques traces de margarine. On la dissout ensuite dans 30 fois son poids d'alcool bouillant de 0,816 densité : il se dépose, par le refroidissement, un peu d'oléine. On expose le liquide à quelques degrés au-dessous de 0° : il se dépose une plus grande quantité d'oléine, contenant un peu de margarine en dissolution. On filtre la liqueur, et on chasse la plus grande partie de l'alcool par la distillation : l'oléine se sépare, et

ce qui reste dissous dans le résidu d'alcool est précipité par l'eau.

D'après *Kerwyck*, on se procure l'oléine dans un état de pureté plus grande, en mêlant 2 parties d'huile d'olive pure, exprimée à froid, avec 1 partie d'une solution de soude caustique (dont le degré de concentration n'a pas été indiqué), et faisant digérer le mélange pendant vingt-quatre heures en l'agitant souvent. On y ajoute ensuite de l'alcool faible ou de l'esprit-de-vin pour dissoudre le savon stéarique produit : l'élaïne non saponifiée se sépare, et vient nager à la surface de la liqueur. On la décante, et on la traite de nouveau par son poids d'esprit-de-vin. Elle a une teinte jaunâtre, qu'on parvient à lui enlever par une digestion de vingt-quatre heures, à chaud, avec du charbon animal. Par la filtration, on obtient l'oléine claire et incolore.

L'oléine a l'aspect d'une huile claire, insipide, conservant sa liquidité encore à —4°, mais se prenant, à quelques degrés au-dessous de cette température, en une bouillie d'aiguilles. 100 parties d'alcool de 8,816 densité dissolvent, à la température de l'ébullition, 3,2 parties d'oléine, dont une partie se dépose par le refroidissement. Elle est miscible avec l'éther en toutes proportions. L'élaïne incolore jaunit à la longue, par suite d'une altération de l'acide oléique. Après un temps plus long, elle perd sa couleur, et l'oléine devient épaisse et poisseuse. Elle s'est ainsi changée en olanate lipylique, et a pris une odeur très-rance.

Olanate lipylique (*olanine*). Il se produit quand on étend les huiles non siccatives en minces couches sur une grande surface, et qu'on les expose ainsi à l'action de l'air. Au bout de deux ou trois ans, l'oléine s'est changée en une matière presque incolore, tenace, d'une odeur et saveur rances, et assez soluble dans l'alcool. C'est un mélange de margarate et d'olanate lipylique ; il se saponifie très-vite avec la potasse ou la soude caustique.

Élaïdate lipylique (*élaïdine*), $\dot{L}p\,\bar{E}ld$. C'est une matière grasse solide, qu'on obtient par l'action de l'acide nitreux ou sulfureux sur l'oléine. On débarrasse l'oléine aussi bien que possible de toute trace de margarine, et on y fait arriver l'acide nitreux : pour cela on se sert du gaz rutilant, préparé, soit par la distillation sèche du nitrate plombique, soit en chauffant un mélange d'amidon avec de l'acide nitrique fumant, soit en chauffant doucement l'acide nitrique rouge fumant, préalablement saturé de gaz oxyde

nitrique. On prescrit d'ordinaire de faire passer le courant de gaz pendant cinq minutes à travers l'oléine; mais cette opération est plus ou moins lente, suivant les quantités d'oléine employées. Moins on emploie d'acide nitreux, plus il faut de temps pour que l'oléine se solidifie. Avec un demi-centième d'acide rouge, il faut 7 à 8 heures; avec un centième, 2 heures, et avec trois centièmes, 1 heure $\frac{1}{4}$. L'introduction de l'acide achevée, on agite bien et longtemps le mélange, afin que toutes les parties de l'oléine soient mises en contact avec l'acide. Dès que la solidification commence, on laisse reposer la masse pendant quelque temps, jusqu'à ce que la transformation soit complète. Cependant il reste toujours une partie d'oléine intacte. La partie d'oléine qui s'était déjà auparavant changée en olanate lipylique ne se transforme pas en élaïdine, et communique à celle-ci une couleur jaune ou jaune brun. On extrait l'oléine et l'olanine par de l'alcool bouillant de 0,90, tandis que l'élaïdine reste incolore. Après la décantation de l'alcool, on étend l'élaïdine sur du papier brouillard, qui s'imbibe de toutes les parties liquides. Probablement l'élaïdine, pas plus que la margarine, n'a été jamais obtenue parfaitement exempte d'oléine.

Préparée d'après ce procédé de *Boudet*, l'élaïdine est une matière grasse, solide, incolore, qui, fondue, se solidifie à + 36°, sans aucun indice de cristallisation. Par la distillation sèche, elle se volatilise, accompagnée d'huiles volatiles contenant de l'acroléine, d'où l'on extrait l'acide pyroléique par l'eau bouillante, preuve qu'on ne réussit pas de cette manière à séparer l'oléine complétement.

L'alcool de 0,8935 densité ne dissout, à la température de l'ébullition, que $\frac{1}{2}$ centième de son poids d'élaïdine, qui, par le refroidissement, se précipite en flocons amorphes. L'éther la dissout en toutes proportions. La potasse caustique la saponifie; et si l'on n'a pas enlevé préalablement le mélange jaune par l'alcool bouillant, le savon prendra une couleur rouge brique. Traitée par l'acide nitrique concentré, l'élaïdine se décompose, et se change, d'après les expériences de *Pelouze* et de *Boudet*, en un corps oléagineux, qui renferme de l'acide nitrique, et qui est probablement de même nature que le résidu qui reste après qu'on a traité l'acide oléique par l'acide nitrique fumant.

Ricistéarate lipylique (ricistéarine, margaritine de *Boudet*). On l'obtient en exprimant l'huile de ricin fortement refroidie, et débarrassant le dépôt, par l'expression, de toute trace d'huile liquide. On ne l'a pas étudié autrement. Il n'existe pas, dit-on, dans l'huile de ricin préparée en soumettant les graines de ricin à l'ébullition avec l'eau.

Ricinate et *ricinoléate lipylique* (ricinine et ricinoléine). Ils constituent la partie liquide de l'huile de ricin, et seront décrits à l'histoire de l'huile de ricin.

Ricinélaïdate lipylique (ricinélaïdine, palmine de *Boudet*). On l'obtient en traitant l'huile de ricin par l'acide nitreux ou sulfureux : il se produit une graisse solide pendant que l'huile se fige; mais il se passe ici beaucoup plus de temps que pour la solidification de l'oléine. Une partie de l'huile liquide reste intacte, probablement de la ricine, qu'on exprime bien. La ricinélaïdine bien exprimée, on la purifie en la dissolvant dans un peu d'alcool bouillant; par le refroidissement, poussé peu à peu jusqu'à 0°, elle se dépose en grains amorphes, qu'on exprime bien à la même température. En évaporant ensuite l'alcool, on en obtient encore un peu; mais celle-ci n'est pas aussi pure, et doit être soumise à une nouvelle cristallisation.

La ricinélaïdine est blanche, semblable à de la cire, et d'une odeur particulière. Son point de solidification est entre + 62° et + 66°. *Playfair* ne le trouva qu'à + 43°, différence qui tient peut-être à la pureté plus ou moins grande du produit. Elle se dissout dans moitié de son poids d'alcool de 0,90, à + 30°. L'alcool bouillant la dissout presque en toutes proportions. La ricinélaïdine est détruite par la distillation sèche, et donne des huiles volatiles contenant de l'alcool, pendant qu'il reste dans la cornue, si l'on n'emploie pas une chaleur trop forte, une matière particulière, dont il sera question à l'article *Huile de ricin*. Les huiles volatiles ont une couleur brune; et quand on les rectifie avec l'eau, on obtient les mêmes huiles qu'avec l'huile de ricin, et il reste dans la cornue, en mélange avec l'eau, un acide gras, qui n'est pas l'acide ricinélaïdique. Cet acide se dissout dans l'alcool, et se combine avec les alcalis; mais on ne l'a pas étudié davantage.

La ricinélaïdine a été analysée par *Playfair*, qui l'a trouvée composée de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	73,15	37	73,071
Hydrogène.....	11,56	68	11,155
Oxygène.....	15,29	6	15,774

Formule : $C^3 H^4 O + C^{34} H^{64} O^5$.

Linoléate lipylique (linélaïne). Il constitue la plus grande partie de l'huile de lin, qui ne contient que très-peu de margarine. Ses propriétés seront décrites à l'article *Huile de lin*.

Palmistéarate lipylique (palmistéarine, palmitine de *Frémy*), $\dot{L}p\,\overline{P}lst$. On l'obtient en faisant ondre et refroidissant lentement l'huile de palme jusqu'à consistance de raisiné; après quoi on l'exprime fortement sous une presse refroidie à la même température. La matière exprimée, on la réduit en poudre, et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool, en ayant soin de la pulvériser de nouveau avant chaque ébullition. Elle est exempte d'élaïne lorsque son point de fusion reste stationnaire.

La palmistéarine, en solution saturée dans l'éther bouillant, se dépose en aiguilles fines incolores. Fondue, elle se solidifie à + 48° en une masse amorphe, demi-transparente, semblable à de la cire. A une chaleur plus forte, elle se décompose en donnant des huiles volatiles acrolifères, mais pas d'acide pyroléique. Elle est tout à fait insoluble dans l'alcool. L'alcool bouillant anhydre en dissout à peine une trace, qui se sépare de nouveau, par le refroidissement, en flocons amorphes. Elle est extrêmement soluble dans l'éther, et cristallise par l'évaporation spontanée.

D'après l'analyse de *Stenhouse*, elle se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	75,822	35	76,407
Hydrogène.....	11,990	66	11,969
Oxygène.....	12,188	4	11,624

Poids atomique : 3441,04. Composition rationnelle :

1 atome d'acide palmistéarique = 32 C + 62 H + 3 O
1 atome d'oxyde lipylique = 3 C + 4 H + 1 O

= 35 C + 66 H + 4 O

Sous le nom de *cire du Japon*, on rencontre quelquefois dans le commerce une matière grasse solide, qui est, d'après *Stahmer*, du palmistéarate lipylique. Son origine végétale est encore inconnue. On la trouve en gâteaux ronds d'un pouce d'épaisseur, d'un aspect cireux, striée à la surface, et souvent couverte d'une poussière blanche. Elle est plus molle que la cire, grasse au toucher, et exhale une odeur de saindoux. Par la saponification, elle donne de l'acide palmistéarique et de la glycérine; mais le produit ne paraît pas être de la palmistéarine pure, parce qu'il fond à + 40°. Il est si soluble dans l'alcool bouillant, que la solution se prend en gelée par le refroidissement. Il se dissout aussi dans l'éther, et se dépose en flocons. D'après l'analyse de *Stahmer*, la cire du Japon se compose de $C^{35} H^{68} O^{5}$: elle contiendrait donc 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène de plus que la palmistéarine. Par la distillation sèche, elle donne de l'acide palmistéarique, de l'acrol et des huiles volatiles, mais pas d'acide pyroléique; il reste dans la cornue un résidu charbonneux. Traitée par l'acide nitrique, elle donne, entre autres produits de décomposition, de l'acide succinique. Bien que l'analyse de *Stahmer* paraisse avoir été faite avec soin, on pourrait cependant soupçonner dans la cire du Japon encore plusieurs matières inconnues.

Coccostéarate lipylique (coccostéarine, *coccine* de *Brandes*). On l'obtient en coupant les noix de cocos en tranches minces, ou les broyant en une masse, qu'on exprime entre deux plaques chaudes. L'huile exprimée, qui se fige par le refroidissement, on la traite par l'alcool bouillant, qui, par le refroidissement, dépose la coccostéarine. On peut épuiser les fragments de noyau par de l'alcool bouillant, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de stéarine par le refroidissement. La coccostéarine ainsi préparée, on la fait cristalliser à plusieurs reprises, d'abord dans de l'alcool bouillant, puis une couple de fois dans de l'éther bouillant.

Elle présente l'aspect d'une masse brillante, feuilletée, d'un blanc de neige, dont le poids spécifique est de 0,925 à + 8°. Fondue, elle se solidifie à + 22°; mais elle est encore molle à + 18° et 20°. Elle n'est pas très-soluble dans l'alcool. 100 parties d'alcool anhydre en dissolvent 2,4 parties à + 20°, et jusqu'à 8 parties à + 44°. Elle n'est guère soluble dans l'alcool de 0,75, mais elle est beaucoup plus soluble à la température de l'ébulli-

tion : elle se dépose, par le refroidissement, en aiguilles groupées en rayons concentriques. Elle est très-soluble dans l'éther anhydre, mais elle ne se dissout que dans 80 parties d'éther ordinaire à + 18°.

Par la distillation sèche, elle donne d'abord des huiles volatiles acrolifères, puis de l'acide coccostéarique; enfin une huile empyreumatique brune et une matière grasse solide, d'où la potasse extrait un acide gras non examiné, en laissant de la paraffine, corps semblable à une matière grasse solide, dont il sera question plus bas.

Myristéarate lipylique (myristéarine, myristine). Suivant *Playfair*, on l'obtient en exprimant le beurre de muscade d'après les préceptes déjà indiqués. On broie ensuite la matière, et on la fait digérer dans de l'alcool, qui dissout la margarine et l'oléine, en laissant la myristéarine, qu'on fait cristalliser à diverses reprises dans de l'éther bouillant; après quoi on exprime la solution refroidie.

La myristéarine est un produit cristallin, d'un éclat soyeux, qui, fondu, se solidifie à + 31°. Elle est peu soluble dans l'alcool chaud, et se dissout en toutes proportions dans l'éther bouillant.

D'après les analyses de *Playfair*, elle se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	74,612	59	74,571
Hydrogène	12,220	114	11,969
Oxygène	13,168	8	13,460

Ces nombres atomiques correspondent au bimyristéarate lipylique $= \dot{L}p\,\overline{M}st + \dot{H}\,\overline{M}st$.

Cocculostéarate lipylique (cocculostéarine, stéarophanine de *Francis*). On ne l'obtient pas pure en employant l'huile retirée par voie d'expression des coques du Levant. Pour préparer la cocculostéarine, on débarrasse d'abord les graines de leur enveloppe, parce que celle-ci communique au produit une couleur verte, difficile à enlever. Les graines ainsi dépouillées de leur périsperme, on les écrase et on les fait bouillir trois ou quatre fois avec de l'alcool, qui dissout l'élaïne en laissant la stéarine. La partie non dissoute, on l'exprime, on la dessèche, et on la fait bouillir

avec l'éther, qui dissout la cocculostéarine : celle-ci se dépose, soit par le refroidissement, soit par l'évaporation spontanée de l'éther.

La cocculostéarine se dépose en cristaux minces, formant des arborescences. Fondue, elle se solidifie, entre + 35° et + 36°, en une masse amorphe, à surface inégale, ondulée, semblable à de la cire et facile à réduire en poudre. Elle se dissout à peine dans l'alcool bouillant, et ce qui s'est dissous se dépose, par le refroidissement, à l'état pulvérulent ou en flocons amorphes.

D'après l'analyse de *Francis*, elle se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone	76,27	38	77,071
Hydrogène.	12,19	72	12,130
Oxygène	11,54	4	10,799

Sauf quelque différence, due sans doute à l'impossibilité d'obtenir un produit absolument pur, ces nombres démontrent que la cocculostéarine est du cocculostéarate lipylique $= \dot{L}p\,\overline{C}elst$.

Par la distillation sèche, cette stéarine donne des huiles volatiles acroliféres, et un acide gras non examiné; du moins on n'a pu y constater aucune trace d'acide pyroléique.

Laurostéarate lipylique (laurostéarine). On l'obtient, d'après *Marsson*, en faisant bouillir trois ou quatre fois avec de l'alcool des baies de laurier pulvérisées, filtrant la liqueur bouillante, et exprimant le résidu encore chaud. On mêle les différentes solutions alcooliques ensemble; pendant 24 heures de repos, elles déposent la laurostéarine sous forme d'une masse jaunâtre, caséeuse. L'alcool décanté, on l'évapore, jusqu'à ce qu'un tiers ait passé à la distillation; après quoi il dépose encore un peu de laurostéarine. L'eau mère décantée ne renferme plus alors que de l'élaïne. La laurostéarine ainsi obtenue, on la lave soigneusement avec de l'alcool froid. La couleur jaune est due au mélange d'un corps résineux. On fait cristalliser le produit jusqu'à trois fois dans de l'alcool bouillant, on l'exprime bien, on le fond, et on le filtre à travers un entonnoir entouré d'eau bouillante : il passe clair et incolore, pendant que le corps résineux reste sur le filtre. Cependant il ne faut procéder à cette opération que lorsqu'on s'aperçoit que la masse se compose d'une stéarine incolore, mêlée de pail-

lettes jaunes. Tant que cette séparation spontanée n'a pas eu lieu, il faut répéter la cristallisation dans l'alcool.

La laurostéarine cristallise en aiguilles déliées, groupées en étoiles, formant une masse légère d'un blanc pur. Fondue, elle se solidifie, entre + 44° et + 45°, en une matière amorphe, talqueuse, friable, et facile à réduire en poudre. Peu soluble dans l'alcool froid, elle se dissout abondamment dans l'alcool bouillant, d'où elle cristallise presque complétement par le refroidissement. Elle est très-soluble dans l'éther, et y cristallise, comme dans l'alcool, par l'évaporation spontanée. Elle est parfaitement neutre, et se saponifie facilement.

D'après les analyses de *Marsson*, elle se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	73,547	27	74,017
Hydrogène.....	11,550	50	11,386
Oxygène.....	14,903	4	14,597

C'est donc un laurostéarate lipylique neutre $= \dot{L}p\,\overline{L}st$.

Par la distillation sèche, la laurostéarine donne des huiles volatiles acrolifères, et un corps gras solide, cristallisable dans l'alcool, mais qui n'a pas été étudié.

Butyrate lipylique, $\dot{L}p\,\overline{B}ut$. C'est jusqu'à présent le seul composé lipylique qui ait été produit artificiellement. *Pelouze* et *Gélis* l'obtinrent en dissolvant de la glycérine et de l'acide butyrique, parfaitement desséchés, dans une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Après avoir chauffé la solution, ils la firent refroidir, et y ajoutèrent ensuite une grande quantité d'eau pour s'emparer de l'acide sulfurique; le butyrate lipylique vint nager à la surface de la liqueur sous forme d'une huile; par le lavage à l'eau, on le dépouilla de l'eau mère acide.

Le butyrate lipylique a l'aspect d'une huile jaunâtre; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et donne, par la saponification avec l'hydrate potassique, du butyrate potassique et de la glycérine. Sa formation est due à une action catalytique que l'acide sulfurique exerce sur la glycérine au contact de l'acide butyrique : cette action ressemble tout à fait à celle que l'acide sulfurique exerce sur l'alcool, mêlé d'acides susceptibles de se combiner avec l'oxyde éthylique. Il

faudrait voir si l'on ne pourrait pas produire des combinaisons semblables avec d'autres acides. Mais il importe de faire observer ici que l'acide butyrique en combinaison avec l'alcool peut, par l'effet de l'acide sulfurique, produire du butyrate éthylique plus facilement qu'aucun autre acide, et qu'enfin ce qui est facile avec l'acide butyrique et la glycérine est peut-être beaucoup plus difficile avec d'autres acides.

Chevreul donna le nom de *butyrine* à un produit obtenu de la manière suivante : On traita le beurre par de l'eau chaude, jusqu'à ce que celle-ci passât limpide. Après cela, on maintint le beurre longtemps à une température intermédiaire entre + 16° et + 19°; la butyrostéarine se tassa de manière qu'il fut facile d'en déverser l'élaïne. On mêla cette élaïne avec son poids d'alcool anhydre, on agita bien le mélange à + 19° dans un flacon fermé, et on le laissa à cette température pendant 24 heures. La liqueur ainsi obtenue, on la sépara par la distillation ; le résidu fut la butyrine en question. Mais c'est un mélange d'oléine, de butyrate, capranate, capronate et caprinate lipylique, contenant des traces de margarine. Il est un peu acide, ce que *Chevreul* attribua à une action de l'alcool sur la matière grasse neutre. Quant à l'acide libre, il est constitué par les acides volatils du beurre, et on peut l'éliminer par de l'hydrate magnésique. En dissolvant cette butyrine dans 5 parties d'alcool bouillant de 0,822, on obtient une liqueur qui dépose, par le refroidissement, une graisse margarinifère. Si l'on n'a employé que 4 parties d'alcool, la solution ne se trouble pas, parce que la butyrine, en raison de sa solubilité, retient la margarine. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouillant de 0,822. Cette butyrine renferme tant de margarine, que les acides gras qui en ont été extraits par la saponification sont rendus opaques à + 36° par l'acide margarique, tandis qu'ils se maintiennent encore mous à + 16°. La butyrine la plus riche en butyrate lipylique que *Chevreul* ait obtenue d'après la manière indiquée, donna 80,5 pour cent d'acides gras fixes, 12,5 pour cent de glycérine, et 26 pour cent d'acides gras volatils, combinés à la baryte.

Valérianate lipylique. Ce composé est contenu dans la graisse du dauphin (*delphinus phocæna*), des phoques et de différentes espèces de poissons ; mais on n'est pas parvenu à l'isoler. *Che-*

vreul, qui le découvrit dans la graisse du *delphinus phocæna*, sépara l'acide volatil par la saponification, et le reconnut pour un acide particulier, qu'il appela *acide phocénique;* il donna à la matière huileuse restante le nom de *phocénine*. Plusieurs années après, eut lieu la découverte de l'acide valérianique. *Dumas* démontra que cet acide était le même que l'acide phocénique; et ce qui vient encore à l'appui de ce fait, c'est que *Chevreul* avait également trouvé dans les baies du *viburnum opulus* son acide phocénique, qui fut reconnu définitivement identique avec l'acide valérianique.

Chevreul avait préparé sa phocénine exactement d'après la même méthode que la butyrine. Il la trouva composée de margarine, d'oléine et de valérianate lipylique, et il obtint environ un tiers du poids d'huile de dauphin. Le poids spécifique était 0,954 à + 17°. Elle a une odeur désagréable, qui approche de celle de l'acide valérianique; elle renferme en effet une petite quantité de cet acide, qu'on peut enlever par de l'hydrate magnésique.

Telles sont les combinaisons particulières de l'oxyde lipylique avec les acides gras, qu'on est jusqu'à présent parvenu à obtenir. Les autres restent encore à découvrir.

Transformations de l'oxyde lipylique. Au moment où l'oxyde lipylique abandonne ses combinaisons, il est *transformé par l'eau :* 2 atomes d'oxyde lipylique se combinent avec 4 atomes d'eau; trois de ces atomes d'eau entrent comme hydrogène et oxygène dans la combinaison, et le quatrième atome constitue de l'eau d'hydratation, que l'on peut séparer dans certaines circonstances, de telle façon que le composé qui prend naissance renferme les éléments de 2 atomes d'oxyde lipylique et de 3 atomes d'eau. Ce composé, c'est la *glycérine*.

Glycérine (1). On l'obtient en saponifiant à chaud une huile ou graisse par de l'oxyde plombique; on y ajoute un peu d'eau, qu'on renouvelle sans cesse après sa vaporisation. L'oxyde plombique

(1) Voyez : *Sur le principe doux des huiles*, par Scheele. (Journal de Crell, année 1784, t. I, p. 99.)

Mémoire sur la glycérine, par Pelouze. (Annales de chimie et de physique, t. LXIII, p. 19.)

Sur les produits de décomposition de l'oxyde glycérique, par Redtenbacher. (Annales de Liebig, t. XLVII, p. 113.)

(*Note du traducteur.*)

se combine avec les acides gras pour former des sels plombiques, pendant que l'oxyde lipylique s'unit à l'eau pour produire la glycérine. L'addition d'eau a pour double but d'aider à la transformation de l'oxyde lipylique, et de s'opposer à une élévation trop grande de la température. On déverse la solution de glycérine de dessus les sels plombiques qui restent sous forme d'emplâtre; on lave ces sels en les pétrissant avec de l'eau bouillante, on ajoute l'eau de lavage à la solution de glycérine, et on y fait arriver un courant de gaz sulfide hydrique, qui précipite l'oxyde plombique dissous par une certaine quantité de glycérine; on filtre la liqueur, et on l'évapore au bain-marie.

Si l'on saponifie l'huile ou la graisse par l'hydrate potassique, on précipite les acides gras par un faible excès d'acide sulfurique, on filtre la liqueur, on la sature exactement par du carbonate potassique ou calcique, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité; en traitant le résidu par de l'alcool de 0,833 densité, ou mieux encore par de l'alcool anhydre, on enlève la glycérine, qui reste, après l'évaporation, sous forme d'un sirop épais.

On peut encore saponifier la matière grasse par un lait de chaux, employé en quantité suffisante. Les sels calciques formés par les acides gras étant insolubles, sont facilement séparés : la glycérine reste en solution avec de la chaux libre. On traite la liqueur par de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il se manifeste une légère réaction acide; puis on détruit cette réaction par une addition de carbonate calcique en poudre, et on évapore la liqueur au bain-marie : en reprenant le résidu par l'alcool, on dissout la glycérine, tandis qu'il reste un peu de sulfate calcique.

Dans les fabriques de bougies stéariques, on peut se procurer la glycérine en grande quantité à vil prix, parce qu'elle est absolument sans usage. Elle prend naissance pendant la saponification avec l'hydrate calcique, et s'obtient à l'état d'une solution brun-jaunâtre, qu'il faut purifier. Cette solution, on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on la chauffe dans une capsule jusqu'à + 120° ou 130°. Après le refroidissement, on a un sirop peu épais, brun-jaunâtre, que l'on dissout dans 4 à 5 fois son poids d'alcool très-concentré; il se dépose des sulfates qui troublent la liqueur. On la laisse s'éclaircir dans un flacon fermé, ce qui d'ordinaire ne s'effectue que très-lentement. On filtre la partie liquide, et on chasse l'alcool par la distillation. Puis on dissout le sirop

brun dans l'eau, on fait digérer la solution avec de l'oxyde plombique en poudre, jusqu'à ce qu'un échantillon qu'on retire montre qu'il y a de l'oxyde plombique en dissolution dans la liqueur; on la filtre, et on enlève l'oxyde plombique par le sulfide hydrique. Le but de cette opération est de débarrasser la glycérine d'un acide qui a pris naissance pendant la transformation de l'oxyde lipylique, et avec lequel l'oxyde plombique forme un soussel insoluble dans l'eau. Après quoi la liqueur, qui a été traitée par le sulfide hydrique, n'a plus qu'une faible teinte jaunâtre, qu'on peut enlever complétement par le charbon animal lavé, de manière que la solution de glycérine devient tout à fait incolore. On la concentre ensuite dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. A l'air libre, elle se colore; mais cette coloration n'implique pas de décomposition.

Les propriétés de la glycérine ont été étudiées d'abord complétement par *Chevreul*; puis *Pelouze* est venu y ajouter quelques détails importants.

La glycérine, après l'évaporation dans le vide, présente l'aspect d'un sirop épais, incolore, d'une saveur sucrée. Après avoir reposé pendant deux mois dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, son poids spécifique fut trouvé = 1,28 à + 15°. Par l'évaporation à l'air, la glycérine jaunit, et finit par devenir brun-jaunâtre. Au-dessus de + 100°, elle exhale une odeur de colle, qui diminue à mesure que la température s'élève. A + 130°, elle a perdu toute son eau; mais l'atome d'eau chimique n'est pas éliminable par la chaleur. Elle supporte + 150° sans être décomposée, mais elle répand sans cesse une vapeur sentant la colle, et qui se condense dans un vase tenu au-dessus; la liqueur devient sirupeuse. A une température plus élevée, une partie de la glycérine peut être distillée sans altération, tandis qu'une autre partie commence à se décomposer à mesure que la chaleur va en augmentant. On ne s'est pas assuré si, en interrompant la distillation à un moment donné, on obtient de la glycérine anhydre avec les vapeurs aqueuses qui passent. A une certaine époque de l'opération, le résidu se décompose en se boursouflant, ce qui fait que la masse déborde et qu'il se développe de l'acrol, accompagné d'une liqueur acide qui renferme de l'acide acrolique. Il reste du charbon dans la cornue. La glycérine se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, tandis qu'elle est insoluble dans l'éther. A l'état sirupeux,

elle dissout beaucoup de sels, qui peuvent ensuite être séparés par l'alcool anhydre.

Chevreul détermina presque exactement la composition en centièmes de la glycérine; mais, faute d'un point de départ, il fut impossible de calculer avec précision le rapport des atomes. Le point de départ, *Pelouze* le trouva dans la combinaison de la glycérine avec l'acide sulfurique, ainsi que dans la glycérine débarrassée de toute trace d'eau libre par une température de + 125°. Les analyses qu'il entreprit plus tard confirmèrent les résultats obtenus en premier lieu; de sorte qu'on peut regarder la composition de la glycérine comme exactement connue. En voici l'énoncé :

	Glycérine anhydre.		*Glycérine hydratée.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	43,419	6	39,174
Hydrogène...	14	8,415	16	8,677
Oxygène.....	5	48,166	6	52,149

Poids atomique : 1038,08. Formule : $C^6 H^{14} O^5 = \dddot{G}ly$. Le produit hydraté est $\dot{H} + \dddot{G}ly$; il a pour poids atomique 1150,56, et renferme 9,776 pour cent d'eau.

La glycérine a une tendance marquée à se combiner avec les bases salifiables; mais ces combinaisons sont encore à étudier. Déjà *Scheele* avait remarqué qu'elle s'unit à l'hydrate calcique et à l'oxyde plombique ; pareillement *Chevreul* avait observé qu'elle dissout abondamment les hydrates barytique, strontique et calcique, et donne ainsi des solutions non précipitables par l'acide carbonique, tandis que l'alcool y précipite une combinaison de la glycérine avec la terre. La glycérine donne avec l'oxyde cuivrique une solution verte. Sous tous ces rapports, elle ressemble au sucre commun.

Pelouze découvrit que la glycérine se combine avec les acides sulfurique et phosphorique pour former des acides copulés, saturant des bases. 1 atome de glycérine s'unit à 2 atomes d'acide sulfurique, et le composé ainsi obtenu sature 1 atome de base; mais si l'on y ajoute un excès de base, la glycérine se sépare, pendant que le second atome d'acide sulfurique se porte sur la base

ajoutée. Ce phénomène rappelle bien plus un bisulfate glycérique qu'un acide sulfurique copulé. Il n'en est pas de même avec l'acide phosphorique. Ici, 1 atome de glycérine s'unit à 1 atome d'acide phosphorique, et celui-ci conserve la faculté d'être saturé par 2 atomes d'une autre base, sans que la glycérine se sépare. Dans cette combinaison, la glycérine se comporte donc tout à fait comme une copule. Il en est de même pour l'oxyde éthylique, l'oxyde méthylique, etc.

On prépare l'*acide glycérisulfurique* en dissolvant 1 partie de glycérine, desséchée à + 130°, dans 2 parties d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe très-fortement, sans que la glycérine se décompose. Dès que le mélange est refroidi, on l'étend d'eau, et on sature l'acide par le carbonate calcique; il se sépare du gypse, tandis que le glycérisulfate calcique reste en dissolution. Pour cette opération, il ne faut pas employer la chaleur. On filtre la solution pour la séparer du gypse, et on l'évapore au bain-marie. Après l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse, on expose la liqueur à un endroit frais : le glycérisulfate calcique se dépose en cristaux.

On dissout ce sel dans l'eau, et on le mêle avec une solution d'acide oxalique jusqu'à saturation exacte de la chaux. L'acide glycérisulfurique reste dissous dans la liqueur, que l'on concentre dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique. Mais cette concentration ne doit pas dépasser un certain degré, qui n'a pas encore été déterminé. Si l'on dépasse ce degré, l'acide commence à abandonner de la glycérine; et cela a lieu même en essayant la concentration à 0°. L'eau agit alors comme base, et on obtient 1 atome de glycérine et 2 atomes d'acide sulfurique hydraté dans la liqueur. Si l'on a employé l'acide sulfurique concentré comme dissolvant dans la préparation de l'acide glycérisulfurique, ce dernier se trouve déjà au plus grand degré de concentration.

Ainsi obtenu, l'acide glycérisulfurique est un liquide incolore, d'une saveur très-acide, et qui ne précipite pas les sels barytiques.

D'après l'analyse que *Pelouze* a faite du glycérisulfate calcique, l'acide le plus concentré se compose de 1 atome de sulfate glycérique et de 1 atome d'acide sulfurique hydraté, $= \dddot{\mathrm{G}}\mathrm{ly}\,\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}\,\dddot{\mathrm{S}}$: l'atome d'eau peut, par une saturation exacte de l'acide, être remplacé par des bases.

L'acide glycérisulfurique dissout les carbonates en dégageant l'acide carbonique avec effervescence, et forme ainsi des glycérisulfates neutres, dont la composition se représente par la formule générale $\dddot{\text{Gly}}\,\dddot{\text{S}} + \dot{\text{R}}\,\dddot{\text{S}}$. Ces sels sont la plupart très-solubles dans l'eau, et sont remarquables par leur saveur très-amère. Quand on les chauffe doucement avec les hydrates des bases inorganiques, on élimine la glycérine, et on obtient 2 atomes de sulfate. Ceci peut aussi avoir lieu avec les fortes bases carbonatées; c'est pourquoi il faut agir avec précaution, pour éviter la destruction du sel produit. De ces sels, on n'a étudié que le suivant :

Glycérisulfate calcique, $\dot{\text{Ca}}\,\dddot{\text{S}} + \dddot{\text{Gly}}\,\dddot{\text{S}}$. Préparé d'après les préceptes ci-dessus indiqués, il ne cristallise que dans une solution concentrée par la chaleur jusqu'à consistance sirupeuse; il forme des prismes aciculaires, incolores, insolubles dans l'alcool et dans l'éther, et qui se dissolvent dans un peu moins que leur poids d'eau. Ce sel supporte une température de + 140° sans se décomposer. Au-dessus de cette température, il commence à se décomposer : il se dégage de l'acrol et de l'acide sulfureux, pendant qu'il reste un résidu charbonneux qui brûle à l'air en laissant du gypse.

Quand on mêle à froid une solution aqueuse de 1 atome de ce sel avec 1 atome d'hydrate barytique, il se sépare de l'hydrate calcique; mais en évaporant la solution au bain-marie jusqu'à siccité, il reste 1 atome de sulfate barytique, 1 atome de sulfate calcique, et 1 atome de glycérine; celle-ci se dissout dans un peu d'eau, ou le mieux dans l'alcool.

L'*acide glycériphosphorique* s'obtient en mêlant parties égales d'acide phosphorique vitreux en poudre fine avec de l'hydrate glycérique desséché à + 130°. L'acide phosphorique se dissout avec dégagement de chaleur; cette chaleur peut atteindre + 100°, si la masse employée est d'environ 30 grammes. La dissolution achevée, on étend la masse d'eau, et on sature la liqueur acide par du carbonate barytique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide carbonique; on cherche à atteindre une neutralité parfaite en y ajoutant de l'hydrate barytique goutte à goutte. On filtre la liqueur pour la séparer du phosphate barytique, on la concentre par l'évaporation, et on la traite par l'alcool; le glycériphosphate barytique se précipite. On le redissout dans l'eau, et on traite la

solution par de l'acide sulfurique étendu ; la baryte se précipite, tandis que l'acide glycériphosphorique reste en dissolution.

On peut aussi traiter la solution du sel barytique par de l'acétate plombique, et décomposer le précipité bien lavé par du sulfide hydrique dans de l'eau.

La liqueur qui renferme l'acide glycériphosphorique peut être fortement concentrée, si l'on opère d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide ; elle devient ainsi épaisse et visqueuse, mais ne donne pas de cristaux. Chauffée à l'état concentré, elle donne naissance à de la glycérine et à de l'acide phosphorique libre. L'acide glycériphosphorique concentré est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est incolore, d'une saveur forte et franchement acide. D'après l'analyse du sel barytique, exécutée par *Pelouze* et par *Gobley*, il se compose de 1 atome de glycérine et de 1 atome d'acide phosphorique hydraté $= \dddot{\text{Gly}}\,\dddot{\text{P}} + 2\,\dot{\text{H}}$.

Les *glycériphosphates* s'obtiennent en saturant l'acide par une base, ou en traitant le glycériphosphate barytique par des sulfates. Ils se composent de 1 atome de phosphate neutre, copulé avec 1 atome de glycérine $= \dot{\text{R}}^2\,\dddot{\text{P}} + \dddot{\text{Gly}}$. Ils sont très-solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool ; aussi les solutions aqueuses sont-elles précipitées par l'alcool.

Glycériphosphate calcique, $\dot{\text{Ca}}^2\,\dddot{\text{P}} + \dddot{\text{Gly}}$. On l'obtient en saturant l'acide glycériphosphorique par du carbonate calcique. En évaporant la solution à la température de l'ébullition constante, le sel se dépose jusqu'à la dernière goutte en écailles cristallines déliées. En abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, le sel se dépose à l'état amorphe. Il supporte + 170° sans être décomposé. Il est très-soluble dans l'eau froide ; il a la propriété de cristalliser en écailles quand on fait bouillir la solution, et se redissout par le refroidissement. Il partage cette propriété avec l'éthérophosphate calcique, que nous apprendrons à connaître plus bas. D'après l'analyse de *Pelouze*, il se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone	17,05	6	17,06
Hydrogène	3,45	14	3,32
Oxygène.	18,45	5	18,96
Phosphate calcique. . .	60,50	1	60,66

Formule : $\dot{C}a^2\dddot{P} + \dddot{G}ly$. En évaporant la solution de ce sel avec une addition de potasse libre, on obtient un mélange de $\dot{C}a^3\dddot{P} + \dot{K}^2\dddot{P}$ et de glycérine libre, qu'on peut enlever par l'alcool.

Glycériphosphate plombique, $\dot{P}b^2\dddot{P} + \dddot{G}ly$. On le précipite en traitant la solution d'un sel barytique ou calcique par l'acétate plombique. Cependant il n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau, et en retient encore à + 120°.

L'acide glycériphosphorique existe naturellement dans le blanc d'œuf, où *Gobley* l'a découvert en combinaison avec la soude et avec l'oxyde ammonique.

Les acides *glycéritartrique* et *glycériracémique* s'obtiennent, d'après mes recherches, en mêlant 1 atome de glycérine, desséchée à + 130°, avec 2 atomes d'acide tartrique sec en poudre grossière, ou avec 2 atomes d'acide racémique complétement effleuri, et chauffant le mélange jusqu'à + 150° environ. L'acide commence à se dissoudre avec dégagement de gaz, et ce dégagement dure jusqu'à ce que tout l'acide soit dissous : il n'est cependant dû qu'à de la vapeur d'eau : 1 atome d'eau abandonne la glycérine, de même que 1 atome d'eau abandonne l'acide, de manière qu'il en résulte $\dddot{G}ly\,\overline{T}r + \dot{H}\,\overline{T}r$, ou $\dddot{G}ly\,\overline{U}v + \dot{H}\,\overline{U}v$. Après que tout développement gazeux a cessé, la solution coule tranquillement; elle est un peu jaune-brunâtre, et supporte, sans changement ultérieur, jusqu'à + 158°, et même une température un peu plus élevée. Après le refroidissement, elle est transparente, et se prend en une masse molle, susceptible de recevoir l'empreinte des ongles, et d'être réduite en fils à l'aide d'une tige de verre chauffée plongeant dans la masse. Ce composé a une saveur faible, franchement acide ; il est inodore, et s'humecte à l'air en se changeant en un épais sirop; il est insoluble dans l'éther seul, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il se conserve à l'état de solution sirupeuse ; le carbonate ou acétate potassique, ajouté en petite quantité, n'y produit pas de précipité de sursel potassique. Mais si l'on ajoute tout à coup beaucoup d'eau, il se décompose partiellement en glycérine et acide libre; ce phénomène est plus rapide si l'on chauffe la liqueur. En évaporant et chauffant jusqu'à + 150°, on rétablit l'acide copulé. L'acide glycéritartrique ou racémique expulse l'acide carbonique des carbonates alcalins et terreux,

en formant des sels solubles ayant l'aspect de masses gommeuses. Ces sels sont insolubles dans l'alcool, qui les précipite de leur solution aqueuse, ce qui fournit un moyen de purifier l'acide, en le débarrassant de la glycérine et du sel, qui auraient pu prendre naissance pendant l'addition d'eau. Ils sont tout à fait sans saveur. Les combinaisons neutres, dissoutes dans beaucoup d'eau et soumises à l'évaporation, se décomposent en acquérant la propriété de rougir le papier de tournesol.

Le *sel potassique* a été seul bien étudié. Quand on sature la solution aqueuse de l'acide glycéritartrique ou glycériracémique par du carbonate calcique, il se précipite constamment un peu de tartrate ou racémate calcique, provenant de l'acide que l'eau a séparé de la glycérine. Par l'évaporation de la solution neutre, il se dépose encore une partie de sel calcique en cristaux irréguliers. En mêlant la solution concentrée avec de l'alcool, le sel calcique se précipite sous forme d'un épais magma caséeux, qui, par l'agitation, reste mou, et se dépose contre les parois du verre. Mais la partie qui reste en suspension dans l'alcool exige plusieurs jours pour se déposer; après quoi la liqueur s'éclaircit. Le glycéritartrate calcique se dépose plus facilement, et le précipité est souvent translucide. En dissolvant le sel précipité dans très-peu d'eau, et séparant par le filtre la petite quantité de sel calcique que l'alcool n'avait pas précipitée, on obtient une liqueur incolore qui supporte une douce évaporation sans se décomposer : il reste une masse incolore brillante, qui a tellement l'éclat et l'aspect du verre, qu'il est impossible de l'en distinguer; par la dessiccation, elle se fendille, et c'est alors qu'on la voit. Si l'on dissout le sel dans plus d'eau, il se dépose par l'évaporation un sursel calcique en petits cristaux. En agitant une solution concentrée de ce sel avec de l'hydrate calcique, l'alcool donne, au bout de quelques heures, avec la liqueur filtrée, quelques flocons seulement d'hydrate calcique, et, après l'évaporation de la liqueur filtrée, il reste de la glycérine. Il résulte de là que la glycérine, unie à l'acide tartrique ou sulfurique, se comporte plutôt comme une base que comme une copule, parce qu'elle est séparée tant par l'eau que par des excès de base. — Le sel calcique se compose de $\dot{C}a\,\overline{U}v + \dddot{G}ly\,\overline{U}v + 3\dot{H}$; il ne perd son eau que lorsqu'il commence à se décom-

poser, et alors il exhale une odeur, non pas d'acrol, mais d'acide tartrique ou racémique. Il se dissout dans l'eau en toutes proportions, mais il n'est pas déliquescent.

Transformations de la glycérine. 1. *Aux dépens de l'air.* La glycérine, à l'état de solution, se conserve très-bien à l'air. Une solution de 1 partie de glycérine dans 4 parties d'eau peut se conserver pendant plusieurs années, sans altération sensible, dans un flacon bouché; mais si elle est incolore, elle se colore peu à peu en jaune, et devient enfin brun-jaunâtre. (Un flacon de glycérine, qui était resté chez moi pendant cinq ans, avait déposé, sur la paroi tournée vers la lumière du jour, une poudre jaune brun, semblable au corps brun qui se dépose des extraits végétaux.) Il s'est alors formé dans la glycérine une petite quantité d'un acide qui est précipité par l'acétate plombique. Quand on fait digérer de la glycérine ainsi conservée avec de l'oxyde plombique fraîchement précipité, jusqu'à ce que la liqueur en ait dissous, la coloration disparaît, sauf une teinte jaune qui persiste. En lavant l'oxyde plombique et le traitant par du sulfide hydrique dans de l'eau, on obtient dans la liqueur un corps jaune qui, après l'évaporation, reste sous forme d'une masse brune et compacte. L'alcool n'en dissout que des traces; la plus grande partie reste non dissous : c'est un sel calcique, provenant de la glycérine préparée avec de la graisse de mouton et de l'hydrate calcique. En dissolvant ce sel calcique dans de l'eau, ajoutant à la solution un peu d'acide acétique libre, et la traitant par l'acétate plombique, on obtient un précipité qui, lavé, donne par le sulfide hydrique un acide qui, par l'évaporation, se dessèche en une masse amorphe; celle-ci se dissout dans l'alcool anhydre, en laissant des traces de sel calcique non décomposé. Cet acide est très-peu soluble dans l'eau; la solution alcoolique concentrée, traitée par l'eau, le dépose sous forme d'un magma brun.

De Jongh traita par l'acétate plombique de la glycérine extraite de l'huile de poisson du genre *gadus*, et décomposa le précipité ainsi obtenu par du sulfide hydrique dans beaucoup d'eau; il obtint ainsi une liqueur d'où l'acide se sépara, à la surface, sous forme d'une pellicule huileuse, se résolvant en gouttes. Il resta à la fin une matière extractiforme, soluble dans une lessive potassique, mais incomplétement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce produit acide mérite d'être examiné de plus près. Il reste dissous

dans la glycérine un corps jaune, non précipitable par l'acétate plombique, mais éliminable par le charbon animal, après la séparation de l'oxyde plombique à l'aide du sulfide hydrique.

Quand on évapore la glycérine à chaud et au contact de l'air, elle se colore de nouveau par suite de la formation du même corps, de manière qu'on peut l'obtenir incolore par l'évaporation dans le vide; mais, d'après *de Jongh*, il se produit, même dans ce cas, le corps jaune, qui n'est pas précipité par l'acétate plombique.

Doebereiner a dit qu'en mêlant 6 à 8 parties de mousse de platine, préalablement saturée de gaz oxygène, avec 1 partie de glycérine desséchée à + 120°, et plaçant le mélange dans de l'oxygène, on voit que la glycérine absorbe d'abord l'oxygène de la mousse de platine avec production de chaleur, et ensuite le gaz environnant. Pendant les deux premières heures, l'absorption est très-rapide, et après 6 à 8 heures la glycérine s'est convertie en un acide soluble dans l'eau, et restant, par l'évaporation de la liqueur, à l'état sirupeux. Cet acide a une saveur fortement acide; et quand on mêle sa solution avec du nitrate mercureux ou avec du nitrate argentique, et qu'on chauffe le mélange, il y a réduction de métal. On ne l'a pas étudié davantage. Si on laisse la glycérine pendant 7 à 8 jours en contact avec le platine dans du gaz oxygène, l'acide se détruit et se change en acide carbonique et en eau.

2. *Action des corps halogènes.* Suivant *Pelouze*, la glycérine absorbe très-difficilement le gaz chlore : il y a production d'acide chlorhydrique et de la glycérine chlorée, qui n'a pas été examinée davantage. Une petite quantité de glycérine, qui avait été laissée pendant plusieurs jours dans un flacon de gaz chlore, avait changé la presque totalité de ce dernier en gaz acide chlorhydrique. Il resta au fond du vase une matière sirupeuse qui, étendue d'un peu d'eau, déposa des flocons blancs, doués d'une odeur éthérée, mais désagréable. Ces flocons avaient en outre une saveur acide, suivie d'un arrière-goût amer, nauséeux et astringent. L'alcool les dissolvait facilement.

La glycérine dissout le *brôme* avec développement de chaleur; et si l'on y ajoute autant de brôme qu'elle en peut dissoudre, il se sépare, par une addition d'eau, un corps oléagineux, doué d'une odeur éthérée agréable. La liqueur qui surnage est fortement imprégnée d'acide bromhydrique. Ce corps oléagineux se

compose, suivant *Pelouze*, de $C^{12}H^{20}Br^{4}O^{10}$. Traité par un alcali, il donne naissance à un bromure, et à un sel formé par un nouvel acide qui n'a pas été examiné.

La glycérine dissout abondamment l'*iode;* mais il ne paraît pas y avoir de transformation.

3. *Action des acides oxydants.* L'acide nitrique décompose la glycérine à une douce chaleur; il se produit de l'acide oxalique avec dégagement d'oxyde nitrique et de gaz acide carbonique.

L'*acide sulfurique*, associé au *bichromate potassique* ou à l'*oxyde manganique*, donne, par la distillation avec la glycérine, du gaz acide carbonique, pendant qu'il passe beaucoup d'acide formique.

4. *Chauffée avec de l'hydrate potassique* en excès jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche, la glycérine donne naissance à du formiate et à de l'acétate potassiques, ainsi qu'à un acide particulier, l'acide acrolique, que la glycérine produit aussi par la distillation sèche, et qui sera décrit plus loin. Quand on distille ces sels potassiques avec un peu d'acide sulfurique étendu, les acides formique, acétique et acrolique passent, mais exhalent une odeur d'acrol.

5. *Distillation sèche.* J'ai déjà dit que les composés lipyliques, soumis à la distillation sèche, donnent une huile volatile d'une odeur pénétrante, qu'on a nommée *acrol.* Cette huile fut d'abord décrite par *Brandes*, qui lui donna le nom qu'elle porte (de *acris*, âcre, et *oleum*, huile). Plus tard, elle fut appelée, tantôt *acrol*, tantôt *acroléine. Pelouze* trouva qu'elle forme par la distillation sèche des glycérisulfates; et *Redtenbacher*, examinant l'origine de l'acroléine par la distillation sèche, parvint à montrer qu'elle résulte de l'oxyde lipylique et de la glycérine. *Brandes* me communiqua un échantillon de son acrol, et, d'après mes recherches à ce sujet, il fut démontré que ce corps possède des propriétés toutes différentes de celles des huiles volatiles, et qu'il appartient à la même classe de corps volatils que l'aldéhyde, un des produits de transformation de l'alcool : en effet, il a une odeur pénétrante analogue, et, à l'aide de l'ammoniaque caustique, on peut l'extraire des huiles volatiles avec lesquelles elle est mêlée pendant sa distillation; mais l'ammoniaque la transforme si brusquement en sel ammonique, qu'on ne peut plus l'en retirer par les acides, comme cela a lieu pour l'aldéhyde. Voilà tout ce que nous savions sur ce corps, lorsque *Redtenbacher* en entreprit l'étude.

Ce chimiste trouva que la glycérine donne, vers la fin de la distillation, de l'acrol, mais se boursouflant tellement, que la masse déborde. Cet inconvénient ne se présente pas avec les glycérisulfates ou les glycériphosphates, qui méritent, par conséquent, la préférence pour la préparation de l'acrol.

Acrol. D'après *Redtenbacher*, on l'obtient de la manière la plus simple en mêlant la glycérine, exempte d'eau, dans une cornue, avec son atome ou un peu plus de bisulfate potassique anhydre, ou avec de l'acide phosphorique vitreux en excès, et chauffant le mélange jusqu'à la distillation sèche. La chaleur doit être ménagée de manière à empêcher la masse, très-susceptible de se boursouffler, de déborder le vase. Le sursulfate potassique, ainsi que l'acide phosphorique, produisent la même quantité d'acrol; mais le premier donne en même temps de l'acide sulfureux, qui n'entrave pas essentiellement, comme nous le verrons, la purification de l'acrol.

On recueille le produit de la distillation dans une cornue, munie d'un récipient à tubulure bien luté; le tube sert à conduire les matières volatiles dans un appareil de verre réfrigérant ordinaire, où l'on maintient l'eau aussi froide que possible. L'extrémité du tube réfrigérant est fixée, au moyen d'un bouchon, à un flacon à deux cols, par l'un desquels passe un tube à dégagement, également fixé au moyen d'un bouchon. On entoure le flacon d'un mélange d'eau et de glace. Malgré ces mesures de précaution, on n'arrive pas à condenser l'acrol complétement : il est entraîné par les produits volatils. Son odeur et son action sur les yeux, les fosses nasales et la respiration, sont si violentes et si insupportables, qu'il devient presque impossible de rester dans le laboratoire où il y a un dégagement d'acrol. Il faut donc en conduire la vapeur en dehors à l'aide de tuyaux, ou la faire arriver dans un ballon vide, ou dans un flacon contenant de l'ammoniaque caustique concentrée, qui fait aussitôt disparaître l'odeur de l'acrol.

Dans le récipient, il se forme deux couches de liquide : la couche supérieure est de l'acrol contenant en solution une très-petite quantité d'une huile moins volatile, tandis que la couche inférieure est une solution aqueuse saturée d'acrol, acidifiée par de l'acide acrolique qui a pris naissance, et, si l'on a employé du sursulfate potassique, par de l'acide sulfureux. Vers la fin de la distillation on peut entourer le récipient à tubulure d'eau chaude,

de manière à faire passer par l'appareil réfrigérant l'acrol dans un flacon. Si l'on ne fait pas cette opération, on mêle le contenu du récipient avec ce qui a été recueilli dans le flacon. Pour saturer les acides dans l'eau, on y ajoute de l'oxyde plombique bien lavé, fraîchement précipité par l'hydrate potassique ; on ferme le flacon hermétiquement, et on le laisse reposer jusqu'à ce que les acides soient saturés ; puis on fait communiquer une ouverture du flacon, de la manière ordinaire, avec un appareil réfrigérant ; on fixe hermétiquement l'extrémité du tube réfrigérant à un flacon, et on maintient l'eau dans l'appareil réfrigérant constamment à 0°. On plonge ensuite le flacon qui renferme le mélange d'acrol dans un bain d'eau. *Redtenbacher* prescrit de chasser avant l'opération l'air de l'appareil au moyen d'un courant de gaz acide carbonique, afin d'opérer dans une atmosphère de ce gaz, parce que l'acrol absorbe l'oxygène et s'altère ainsi. On chauffe l'eau du bain : l'acrol commence bientôt à distiller, et il a déjà complétement passé au moment où le bain entre en ébullition, de manière qu'il entraîne très-peu d'eau. On lui enlève les dernières traces d'eau par des fragments de chlorure calcique fondu : avant la fusion de ce sel, il faut le traiter par un peu d'acide chlorhydrique concentré, afin de saturer toute la chaux libre, dont un excès déterminerait la transformation d'une partie de l'acrol. Les fragments de chlorure calcique, on peut les introduire préalablement dans le flacon qui doit recevoir l'acrol ; de cette manière, on ne s'expose pas au contact des vapeurs de ce produit.

Pendant cette distillation on obtient non-seulement l'acrol qui surnageait, mais encore celui qui était en solution dans la liqueur acide. Malgré cela, le produit est peu considérable, quand on le compare avec la quantité de glycérine employée. Dans le flacon d'où l'acrol a été chassé par la distillation, l'huile volatile reste surnageant à la surface de la solution de l'acroléate plombique. L'acrol desséché par le chlorure calcique, on le rectifie dans un petit appareil distillatoire, préalablement rempli de gaz acide carbonique ; puis on le conserve dans de petits flacons tout à fait pleins, le mieux dans des tubes de verre que l'on ferme à la lampe, après les avoir remplis.

L'acrol a les propriétés suivantes : c'est un liquide clair, mobile, incolore, qui réfracte fortement la lumière. Il a une odeur excessivement piquante, et irrite les fosses nasales et les yeux d'une

manière insupportable. Une ou deux gouttes d'acrol, répandues dans un appartement, excitent le larmoiement de toutes les personnes qui s'y trouvent. Si l'on s'expose souvent à l'effet de sa vapeur, les yeux deviennent enflammés pour plusieurs jours; l'aspiration des vapeurs d'acrol très-concentré détermine facilement des défaillances; mais après que ces symptômes sont passés, ils ne laissent pas de suites fâcheuses pour la santé. Sa saveur est extrêmement brûlante. L'acrol est plus léger que l'eau, mais son poids spécifique n'a pas été encore exactement déterminé. Son point d'ébullition est à + 52°. Il se dissout dans l'eau. 40 parties d'eau exempte d'air dissolvent 1 partie d'acrol à + 15°. L'eau aérée en dissout une plus grande quantité, parce qu'elle en convertit une partie en acide acroléique, aux dépens de l'oxygène de l'air qui s'y trouve. La solution dans l'eau exempte d'air est neutre; mais au contact de l'air elle ne tarde pas à acquérir une réaction acide. Elle a l'odeur et la saveur de l'acrol. Si on la mêle avec une grande quantité d'eau non aérée, l'odeur qu'elle exhale est faible, mais non désagréable. La solution absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et s'acidifie par la formation de l'acide acroléique. L'acrol est miscible en toutes proportions avec l'alcool anhydre et avec l'éther.

D'après les analyses de *Redtenbacher*, l'acrol se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	64,330
Hydrogène.....	8	7,125
Oxygène.....	2	28,545

Poids atomique : 700,64. Formule : $C^6 H^8 O^2$. *Redtenbacher* trouva le poids spécifique de l'acrol, à l'état de vapeur, = 1,85. Calculé d'après une condensation de 16 volumes en 4, il est = 1,9355. L'acrol provient de la glycérine par l'élimination de 3 atomes d'eau; car $C^6 H^{14} O^5 - H^6 O^3 = C^6 H^8 O^2$. Pendant la distillation de l'oxyde lipylique combiné avec des acides gras, 2 atomes d'oxyde lipylique se groupent de manière à former 1 atome d'acrol, qui est une modification polymérique de l'oxyde lipylique, ayant la même composition en centièmes, mais le poids atomique double.

Suivant *Redtenbacher*, l'acrol ne forme pas de combinaisons

chimiques sans subir de transformation. Ce n'est que dans les dissolvants ordinaires qu'on l'obtient non altéré.

Transformations de l'acrol. α. Par la conservation. Quand on conserve l'acrol longtemps, même dans un flacon hermétiquement fermé, il se change peu à peu en un corps blanc, floconneux, qui, s'il s'est formé en assez grande quantité, se tasse en une masse volumineuse. *Redtenbacher* a appelé ce corps *disacryl*; mais comme les noms terminés en *yl* indiquent des radicaux composés, j'ai cru devoir le changer en celui de *disacron*.

Le disacron provient de l'acrol dans les vases fermés, sans l'intervention d'aucun corps étranger, dans l'air, dans une solution aqueuse, etc.

Après le lavage et la dessiccation complets, il se présente sous forme d'une poudre fine, blanche, légère, insipide, inodore, devenant fortement électrique par le frottement. Il supporte + 100° sans fondre; mais on n'a pas examiné comment il se comporte à une température plus élevée. Il est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et volatiles, ainsi que dans les acides et les alcalis étendus. Fondu avec l'hydrate potassique, il se dissout, et cette solution aqueuse, traitée par les acides, donne des flocons blancs.

D'après l'analyse de *Redtenbacher*, le disacron se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone	60,706	10	60,651
Hydrogène	7,460	14	7,053
Oxygène	31,834	4	32,296

Cependant ce calcul diffère trop, quant à l'hydrogène, du résultat trouvé, pour qu'il puisse être admis comme exact : *Redtenbacher* le fonde sur ce que 1 atome de disacron prend naissance par l'oxydation de 2 atomes d'acrol avec élimination de 2 atomes CH. Mais on ne comprend pas alors comment le disacron puisse se produire dans un flacon fermé à la lampe, ne contenant qu'une petite bulle d'air, et en absence de tout acide et gaz libre.

Par la transformation spontanée de l'acrol, *Redtenbacher* obtint dans un cas un produit ressemblant tout à fait au corps précédent, mais ayant des propriétés différentes. Il l'appela *résine de disacron*. A l'état sec, c'est une poudre blanche qui fond à + 100°

en un liquide clair, jaunâtre, et qui se prend ensuite en une masse résineuse. Ce corps est facile à réduire en poudre; insoluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool, dans l'éther et la potasse caustique. La solution alcoolique donne, par l'évaporation spontanée, des écailles brillantes, qui n'offrent pas de véritable indice de cristallisation. La solution alcoolique, saturée par un acide, devient laiteuse, sans qu'il y ait de précipité; mais, à chaud, il se forme un dépôt compacte. La solution alcoolique a une réaction acide sur le papier de tournesol, et précipite les sels plombiques et cuivriques dissous dans l'alcool. La résine de disacron fut trouvée composée de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	66,103	20	66,341
Hydrogène.....	7,390	26	7,164
Oxygène.....	26,507	6	26,495

Ici encore, le résultat trouvé donne $\frac{1}{4}$ centième d'hydrogène de plus que n'indique le calcul.

β. *Effet de l'oxydation.* Lorsqu'on abandonne une solution aqueuse d'acrol au contact de l'air, elle absorbe de l'oxygène, et déjà, au bout de quelques instants, elle rougit le papier de tournesol. D'ordinaire la liqueur se trouble de plus en plus par le disacron qui se forme et se dépose, sans que les transformations semblent dépendre l'une de l'autre. La partie qui subit le contact immédiat de l'air s'oxyde pour former un acide, pendant qu'une autre partie continue à se changer en disacron.

Le produit d'oxydation est un acide découvert et décrit par *Redtenbacher* sous le nom d'*acide acrylique*, que nous changerons, d'après les motifs déjà connus, en *acide acronique*.

Acide acronique (*acidum acronicum*) (1).

Cet acide se prépare par l'oxydation de l'acrol, mais la quantité qu'on obtient est plus ou moins limitée. L'oxyde surplombique

(1) Voyez : Jos. Redtenbacher, *Sur les produits de décomposition de l'oxyde glycérique par la distillation sèche.* (Annales de Liebig, t. XLVII, p. 113.)

(*Note du traducteur.*)

brun oxyde si peu l'acrol, qu'on peut le distiller sans altération, tandis qu'avec un mélange de bichromate potassique et d'acide sulfurique, l'oxydation va si loin, qu'il se produit plus d'acide acétique que d'acide acronique. *Redtenbacher* trouva dans l'oxyde argentique le meilleur moyen de changer l'acrol en acide acronique.

Voici la méthode de *Redtenbacher*, qui n'exige pas la purification préalable de l'acrol : On distille de la graisse ou une huile grasse, et on obtient ainsi dans le récipient des huiles volatiles acrolifères et des acides gras. On rectifie le produit de distillation à l'aide d'un appareil réfrigérant en verre, et d'un matras placé au bain-marie, dont la chaleur peut être élevée lentement jusqu'à + 60°. L'acrol passe ensuite avec les huiles volatiles. On dessèche le produit de distillation avec des fragments de chlorure calcique, et on le rectifie encore une fois.

On introduit ensuite de l'oxyde argentique sec dans un flacon à deux cols. On ferme l'un des cols par un bouchon de liége, que traverse un long tube droit, allant jusqu'à un demi-pouce au-dessous du liége, et qu'on peut introduire dans un appareil convenable entouré de glace. On ferme de même le second col avec un bouchon traversé par un tube de sûreté de *Welter*. On introduit par là l'huile acrolifère dans le flacon, par petites portions successives. Dès que cette huile se trouve en contact avec l'oxyde argentique, l'acrol s'oxyde à ses dépens pour se changer en acide acronique, qui s'unit à de l'oxyde argentique libre. Le mélange s'échauffe pendant cette opération, mais les parties volatiles se condensent dans le long tube droit refroidi, et retombent dans le matras. Après chaque addition d'huile acrolifère, il faut attendre que la masse soit refroidie. Il y a réduction d'argent ; l'intérieur du flacon se tapisse d'un enduit noir miroitant. Il faut employer l'oxyde argentique en excès, bien fermer les ouvertures du flacon après que toute l'huile a été ajoutée, et laisser reposer le tout pendant plusieurs jours, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur d'acrol. Cela fait, on verse un peu d'eau dans le flacon, on fait communiquer l'une des ouvertures avec un appareil réfrigérant, et on distille les huiles volatiles qui y restent. On mêle ensuite la masse avec de l'eau bouillante, on la fait bouillir pendant quelques instants pour dissoudre le sel argentique peu soluble qui s'est produit, et on filtre la solution bouillante : par le refroidissement,

l'acronate argentique se dépose en cristaux. On reverse l'eau mère sur le résidu non dissous, on fait bouillir le mélange, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de cristaux par le refroidissement. L'eau mère qui reste en dernier lieu renferme encore un peu de sel argentique; mais comme on ne l'en retire pas par l'évaporation, on fait congeler le liquide; le sel argentique se sépare sous forme de fines écailles cristallines, qui restent sans se dissoudre après la fusion du liquide congelé.

Le sel qui s'est déposé dans la solution chaude bouillante présente l'aspect de mamelons de la grosseur d'une noix, formés de petits prismes quadrilatères arrondis aux sommets. Il n'est pas encore exempt d'huile volatile, mais on ne peut pas le faire cristalliser sans grande perte dans l'eau bouillante. On le décompose alors dans l'eau par le sulfide hydrique; on sépare à l'aide du filtre l'acide acronique libre, on le sature par du carbonate sodique, et on évapore la solution à une douce chaleur jusqu'à siccité. Le sel restant, on le distille avec une quantité convenable d'acide sulfurique étendu d'un peu d'eau : l'acide acronique passe dissous dans l'eau ajoutée.

Pour obtenir l'acide le plus concentré possible, on sature le produit de distillation bouillant par du carbonate argentique, et on filtre la liqueur : par le refroidissement, le sel argentique s'obtient pur et cristallisé en fines aiguilles soyeuses. On dessèche bien le sel, et on l'introduit dans un tube de verre entouré d'eau et de glace ; on y fait passer un courant faible de gaz sulfide hydrique, complétement desséché sur du chlorure calcique fondu. La décomposition s'effectue violemment; aussi, si le courant de gaz était trop fort, et fait sans l'emploi d'un mélange réfrigérant, le sel s'échaufferait au point que la partie encore intacte serait détruite. Mais vers la fin de l'opération il faut remplacer le bain de glace par de l'eau chaude, afin d'achever la transformation de l'oxyde argentique en sulfure. On enlève ensuite l'appareil à gaz, on ferme l'ouverture du tube, et on chasse l'acide par la distillation. A cet effet, il faut retirer préalablement l'extrémité libre du tube, et la courber au point de l'introduire dans un flacon convenablement séché, destiné à recevoir l'acide qui passe. Quant au reste, on opère comme pour la préparation de l'acide formique concentré. (Voir tome I.) On le rectifie pour le débarrasser du sulfide hydrique qui s'y trouve dissous.

L'acide acronique ainsi obtenu est un liquide clair, d'une odeur agréablement aigrelette, rappelant un peu celle de l'acide acétique étendu. Son point d'ébullition est supérieur à + 100°, entre ceux de l'acide acétique et de l'acide formique. Il distille sans altération. En somme, il ressemble tellement aux acides acétique et formique, qu'il est difficile de l'en distinguer. Le sel argentique offre le caractère le plus distinctif : l'acétate argentique reste inaltéré à + 100° ; l'acronate argentique commence à noircir à cette température, et le formiate est détruit au moment de sa formation. L'acétate argentique cristallisé se décompose en conservant sa forme cristalline ; l'acronate détonne faiblement, et se boursoufle en une masse arborescente.

L'acide acronique, tel qu'il existe en combinaison avec les bases, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	57,187
Hydrogène.....	6	4,750
Oxygène.....	3	38,063

Poids atomique : 788,16. Formule : $C^6 H^6 O^3 = \bar{A}cr$. L'acide le plus concentré est $\dot{H} + \bar{A}cr$; il a pour poids atomique 900,64, et renferme 12,49 pour cent d'eau. Cet acide est isomère avec l'acide pyrogallique, et contient, pour la même quantité de carbone et d'hydrogène, 2 atomes d'oxygène de moins que l'acide pyroracémique. *Redtenbacher* considère $C^6 H^6$ comme un radical particulier appelé *acryl*, d'où le nom primitif d'*acide acrylique*. Il est possible qu'il en soit ainsi ; mais tant que nous ignorerons si l'acide acétique contient un radical particulier, l'acétyl, ou si c'est de l'acide oxalique copulé, il vaudra mieux employer des noms empiriques que des noms fondés sur des théories non démontrées.

Les *acronates* ressemblent beaucoup aux acétates. On les obtient le mieux en saturant l'acide acronique par des carbonates. Jusqu'à présent on n'en a encore examiné qu'un très-petit nombre.

Acronate sodique, $\dot{N}a\ \bar{A}cr$. Il cristallise par évaporation en petits prismes linéaires contenant 3 atomes ou 32 $\frac{1}{2}$ pour cent d'eau, qu'il perd à l'air en s'effleurissant. Le sel a une saveur amère ; chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, et la perd en se

boursouflant. Il se dissout dans l'eau plus facilement que l'acétate sodique; mêlés ensemble, le dernier cristallise presque complétement, tandis que le premier reste dans l'eau mère.

Acronate barytique, $\dot{B}a\,\bar{A}cr$. Il se réduit par la dessiccation en une masse gommeuse, amorphe, cassante, soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'alcool, où il ne cristallise point.

Acronate plombique, $\dot{P}b\,\bar{A}cr$. On l'obtient en saturant par l'oxyde plombique l'eau acide qui passe pendant la préparation de l'acrol. Après l'évaporation, il cristallise en mamelons.

Acronate argentique, $\dot{A}g\,\bar{A}cr$. On l'obtient en saturant par du carbonate argentique une solution un peu étendue, bouillante, d'acide acronique. Par le refroidissement, il se dépose en aiguilles blanches, soyeuses, flexibles, semblables aux cristaux d'acétate argentique. Quelquefois il forme de petits cristaux compactes, très-ressemblants à de la sciure de bois, et par la congélation de la liqueur il se dépose en écailles. Dans toutes ces formes cristallines, le sel est anhydre. Il est très-sensible à l'action de la lumière, qu'il faut soigneusement éviter pendant la préparation du sel. A l'état humide, il noircit à + 100°. Au-dessus de + 100°, il se décompose avec une faible détonnation et en se boursouflant; il reste des arborescences noires à branches aiguës, dont le charbon est difficile à brûler. Du reste, décomposé par l'ébullition ou par l'incandescence, le sel paraît produire le même carbure que le pyro-racémate argentique. Il se dissout à peine dans l'eau froide, et il se décompose en quantité considérable chaque fois qu'on essaye de le dissoudre dans l'eau bouillante.

Les *transformations de l'acide acronique* ont été peu étudiées. Traité par l'acide nitrique ou par un mélange d'acide sulfurique avec l'oxyde manganique ou l'acide chromique, 1 atome d'acide acronique, absorbant 2 atomes d'oxygène et les éléments de 1 atome d'eau, donne naissance à 1 atome d'acide formique et 1 atome d'acide acétique. Quand on laisse une solution d'acronate potassique dans une lessive d'hydrate potassique en contact avec l'air, l'acide acronique se décompose en 1 atome d'acide acétique et 2 atomes d'acide carbonique, qui restent en combinaison avec la potasse.

γ. L'*acrol en contact avec les corps halogènes* produit, avec dégagement d'un hydracide correspondant, des corps éthérifor-

mes, oléagineux, lourds, très-difficiles à dépouiller de l'hydracide adhérent. On n'a pas examiné si ces corps sont identiques avec ceux que produit la glycérine.

δ. *Action des acides*. L'*acide sulfurique concentré* noircit l'acrol immédiatement, avec dégagement d'acide sulfureux. L'*acide nitrique* détermine une sorte de détonnation, pendant laquelle il se produit des acides formique, acétique et acronique, avec dégagement de gaz oxyde nitrique. Un mélange d'acide sulfurique et d'oxyde manganique donne naissance aux mêmes acides.

ε. *Action du nitrate argentique. Redtenbacher* avait d'abord cru devoir admettre l'existence d'un oxyde inférieur à l'acide acronique. Ce qui l'avait conduit à cette idée, c'est que l'acrol, mêlé avec une solution de nitrate argentique, détermine un précipité blanc, caséeux, qui commence déjà pendant la filtration à donner de l'argent réduit, tandis qu'il se manifeste une odeur sensible d'acide acronique. Il supposa que ce précipité était une combinaison d'oxyde argentique avec un acide particulier, l'*acide acryleux* $= C^6 H^6 O^2$, cas dans lequel l'acrol devrait être regardé comme un *hydrate d'oxyde acrylique* $= C^6 H^6 O + \dot{H}$. Mais plus tard *Redtenbacher* reconnut, par suite de ses propres expériences, que des corps de composition analogue, comme par exemple l'oxyde allylique, peuvent se combiner directement avec le nitrate argentique pour donner naissance à une substance peu soluble. De plus, un oxyde inférieur, en s'unissant à 1 atome d'oxyde argentique, déterminerait la réduction d'un autre atome d'oxyde : le précipité ne serait donc pas blanc, mais d'un brun plus ou moins foncé, par suite d'un mélange d'argent métallique. Peut-être ce précipité n'est-il qu'une combinaison simple de l'acrol avec le sel argentique.

ζ. Une *solution concentrée d'hydrate potassique* réagit très-vivement sur l'acrol; l'odeur de celui-ci disparaît, et la liqueur prend une odeur de cannelle. Il se produit en même temps deux résines, dont l'une reste en dissolution, tandis que l'autre se sépare. L'hydrate calcique donne la même réaction.

La résine en dissolution dans la lessive potassique est précipitée par les acides en flocons jaune-clair, doués d'une odeur de cannelle. *Redtenbacher* appelle ces produits *résine d'acrol*. Ils paraissent être isomères avec le disacron.

η. *L'ammoniaque caustique* détruit presque instantanément l'odeur de l'acrol, sans que la liqueur se colore. Après un court espace de temps, l'acrol a disparu : en saturant l'ammoniaque par un acide, on ne sent plus du tout d'odeur d'acrol ; il se précipite seulement quelques flocons de disacron ou de résine de disacron. Après l'évaporation de la solution ammoniacale à une douce chaleur, il reste un sel ammonique, formé on ne sait par quel acide.

D. HUILES GRASSES NATURELLES.

Après avoir examiné les principes constitutifs des huiles grasses, nous allons passer à l'étude de ces huiles telles qu'on les trouve dans la nature. Les végétaux aussi bien que les animaux renferment dans toutes leurs parties une matière grasse fluide ou solide, souvent en petite quantité, qu'on peut extraire par l'éther. Mais dans certaines parties ces huiles ou matières grasses sont accumulées en si grande abondance, qu'on peut les extraire mécaniquement.

Chez les végétaux, les huiles grasses se rencontrent principalement dans les semences ; elles y sont contenues dans la partie qui donne naissance aux cotylédons ; la substance de la plumule et de la radicule n'en renferme point. De toutes les familles végétales, les plus riches en semences huileuses sont les *crucifères*, les *drupacées*, *amentacées* et *solanées*. Les semences des graminées et des plantes légumineuses ne contiennent ordinairement que des traces d'huile grasse. Dans les olives, l'huile est contenue dans le péricarpe (partie charnue qui enveloppe le noyau). Le *cyperus esculentus* offre le cas très-rare d'une huile contenue dans une racine.

Les huiles sont, chez les êtres vivants, emprisonnées dans des cellules plus ou moins grandes, d'où il serait difficile de les retirer sans rompre auparavant ces cellules. C'est pourquoi on pile ou écrase préalablement, sous des pierres meulières disposées verticalement, les semences, de manière à les réduire en une masse pultacée. On introduit cette masse dans un sac d'étoffe de lin fort ou de crin, et on l'exprime, au moyen d'une presse à coin ou d'un appareil à vis, entre des plaques métalliques. La plupart des semences donnent de l'huile à la température ordinaire, et c'est

la meilleure et la plus pure. Mais pour en extraire la totalité, il faut que l'expression ait lieu à une température un peu plus élevée. A cet effet, on chauffe les semences écrasées avec précaution, jusqu'à ce qu'elles soient à la plus haute température qu'elles puissent supporter sans être décomposées; puis on les exprime entre des plaques métalliques préalablement échauffées. En procédant ainsi, l'huile acquiert plus de liquidité; l'albumine des semences émulsives se coagule et se sépare mieux de l'huile, et le mucilage contenu dans les semences mucilagineuses se dessèche. En revanche, ce procédé a l'inconvénient de fournir assez souvent une huile altérée, soit parce que la semence est légèrement brûlée, soit parce que l'huile chaude enlève à la semence des corps qui ne se trouvent pas dans l'huile exprimée à froid, et qui augmentent la tendance de l'huile à devenir rance. Une température de + 100° suffit pour faire coaguler l'albumine et pour rendre l'huile plus fluide: on prescrit donc de chauffer les semences pilées à la vapeur, et les plaques dans de l'eau bouillante, et de mettre la masse sous presse dès qu'elle est entièrement pénétrée de la température de 100°.

D'ordinaire, on exprime d'abord la masse à froid pour en obtenir l'huile de première qualité; puis, à chaud, on en exprime le reste, qui, à cause de la chaleur appliquée, est d'une qualité inférieure. La masse ainsi traitée renferme toujours des traces d'huile qu'il est impossible d'enlever par la pression. Cette masse porte le nom de *tourteau;* elle est très-estimée, soit comme aliment pour engraisser les bestiaux, soit comme un engrais pour fumer les terres.

Si les semences ne sont pas bien riches en huile, il est préférable de mêler la masse écrasée avec une petite quantité d'eau, et d'exprimer le tout. Quelquefois il est plus avantageux d'extraire les huiles grasses en faisant bouillir les semences écrasées dans l'eau; l'huile se rassemble alors à la surface de l'eau, et le résidu reste dans la liqueur.

La quantité d'huile fournie par les semences varie en raison des espèces, et peut-être, dans la même espèce, en raison de la saison et du climat. Les noix (fruit du *juglans regia*) contiennent jusqu'à la moitié de leur poids d'huile; les graines du *brassica oleracea* et *campestris* en renferment $\frac{1}{3}$; la variété du *brassica campestris* qu'on appelle navette, $\frac{2}{5}$; la graine de pavot, $\frac{47}{100}$; le chènevis, $\frac{1}{4}$, et la graine de lin, $\frac{1}{5}$.

A proprement parler, les huiles grasses n'ont point de saveur, et ne se font sentir sur la langue que par leur onctuosité. Elles ont presque toutes la même odeur que les plantes qui les fournissent, du moins tant qu'elles sont fraîches. Elles ne réagissent ni comme des alcalis, ni comme des acides. Leur densité est moindre que celle de l'eau, et elles viennent par conséquent nager à la surface de celle-ci; cette densité varie entre 0,913 et 0,936. Elles pénètrent le papier, le rendent translucide, et y laissent ce qu'on appelle des taches de graisse. Leur consistance est très-variable, ainsi qu'on le voit par la cire, qui n'entre en fusion qu'à + 68°, tandis que l'huile de lin est encore fluide à — 20°.

Nous avons vu plus haut que la même huile ou graisse renferme plusieurs acides gras unis à de l'oxyde lipylique, dont la quantité varie en raison de la différence des huiles. Celles-ci diffèrent encore entre elles par leur odeur et par leur saveur, qui peuvent tenir à des causes inexactement appréciées. Quelquefois l'odeur et la saveur sont dues à de petites quantités d'un acide gras volatil, uni à l'oxyde lipylique; mais l'existence d'un semblable acide n'est pas toujours démontrable. C'est ainsi que tout le monde distingue, par la saveur et l'odorat, l'huile d'olive de l'huile de navette, bien que l'une et l'autre ne contiennent que des acides margarique et oléique combinés avec l'oxyde lipylique. Il y a donc là une cause de différence dont l'analyse n'a pas encore suffisamment rendu compte.

Les huiles renferment, en outre, plusieurs matières végétales en dissolution; leur couleur est jaune, jaune brun ou vert jaunâtre, ce qui tient à la présence de diverses matières colorantes. Elles ont un certain degré de consistance, lors même qu'elles sont très-riches en oléate lipylique; par la chaleur, elles deviennent plus fluides. Elles sont en général, mais à des degrés variables, de mauvais conducteurs de l'électricité. Les huiles siccatives paraissent un peu mieux conduire l'électricité que les huiles non siccatives. Les huiles grasses sont non volatiles : elles supportent une température de + 250°, et quelques-unes même peuvent être chauffées jusqu'à + 300° sans s'altérer sensiblement, si l'on opère à l'abri du contact de l'air. En vase couvert, elles donnent, à cette température élevée, une faible vapeur d'une odeur âcre, pénétrante, qui n'est cependant qu'un produit du contact de l'air. C'est pourquoi les huiles grasses peuvent servir de bains pour chauffer

d'autres corps à des températures déterminées, inférieures à + 250°. Dès que l'ébullition se manifeste, c'est un indice que l'huile commence à se décomposer, en donnant naissance à des produits de décomposition volatils.

Les huiles sont à peu près insolubles dans l'eau; on les considère même généralement comme tout à fait insolubles. Cependant, quand on agite une huile avec de l'eau parfaitement pure, qu'on laisse s'éclaircir, on peut, en agitant ensuite avec de l'éther, extraire une trace d'huile qui reste après l'évaporation de l'éther. Aussi trouve-t-on constamment des quantités plus ou moins appréciables d'huile grasse dans les extraits végétaux préparés avec l'eau. Inversement, les huiles dissolvent un peu d'eau, qui s'en va par l'évaporation à une douce chaleur. — L'alcool froid dissout à peine des traces d'huile : la partie dissoute se compose en grande partie d'élaïne. L'alcool bouillant en dissout une plus grande quantité, en même temps que de la margarine; presque tout ce qui était dissous se sépare par le refroidissement. L'huile de ricin fait cependant une exception : elle est assez soluble dans l'alcool, surtout anhydre. L'éther est le meilleur dissolvant des huiles. Les huiles volatiles, tant naturelles que préparées par la distillation sèche, ainsi que le pétrole, les dissolvent également.

Les huiles grasses dissolvent de petites quantités de soufre et de phosphore; à chaud, elles en dissolvent tant, qu'une partie se dépose par le refroidissement, souvent en prenant une forme cristalline. Elles sont miscibles avec le chlorure sulfurique, le chlorure phosphorique et le sulfide carbonique; elles dissolvent, quoique faiblement, quelques sels alcalins ainsi que plusieurs acides solides : la quantité dissoute s'élève à peine à 1 ou 2 millièmes du poids de l'huile. L'acide arsénieux se dissout, suivant la nature de l'huile, en raison de $\frac{2}{3}$ à $\frac{1}{3}$ pour 1000 parties d'huile. On en extrait les sels par l'eau, et les acides par une solution de 1 partie de carbonate sodique dans 100 parties d'eau.

En les agitant avec une solution de carbonate alcalin, à un certain degré de concentration, on les transforme en un liquide laiteux ou émulsif. La même chose s'obtient avec de la graisse et de la cire fondues. En mêlant cette liqueur émulsive avec un sel terreux ou métallique, l'huile se précipite avec le carbonate alcalin; même lorsque l'acide carbonique s'en va, comme par exemple en présence de l'alumine et de l'oxyde ferrique, le mé-

lange émulsif persiste. Cependant l'huile n'est pas par là altérée dans sa composition; en saturant l'alcali par un acide, l'huile vient se ramasser intacte à la surface de la liqueur. L'ammoniaque caustique donne, avec les huiles grasses, des émulsions semblables.

Les huiles grasses dissolvent plusieurs alcalis végétaux, comme la morphine, la quinine, la cinchonine, la strychnine, la delphine, etc. Elles dissolvent aussi quelques hydrates métalliques, tels que les oxydes zincique et cuivrique. Ce dernier leur communique une couleur verte.

Les huiles exprimées des semences retiennent en dissolution un corps précipitable par l'acide sulfurique. La précipitation de ce corps est employée comme un moyen de purifier les huiles à brûler. *Thénard* découvrit qu'en mêlant une huile exprimée à froid avec 2 centièmes, ou une huile exprimée à chaud avec 3 centièmes d'acide sulfurique concentré ajouté par petites portions, et agitant bien le mélange, on obtient un précipité brun verdâtre, qui se dépose peu à peu. Ce précipité est une combinaison de l'acide sulfurique avec un corps dissous dans l'huile. Afin de le séparer de l'huile, où il se maintient longtemps en suspension, on y fait arriver des vapeurs d'eau, jusqu'à ce que l'huile ait acquis une température de + 100°. Après quelques jours de repos, elle s'éclaircit. L'eau condensée se réunit au fond, et s'empare de l'excès d'acide sulfurique employé; au-dessus de cette eau est une mince couche formée par le précipité en question, et au-dessus de cette couche se trouve l'huile clarifiée, moins colorée qu'auparavant, et qu'on peut décanter.

Le dépôt brun et imprégné d'huile, réuni à d'autres dépôts semblables, sont, dans les opérations en grand, tassés dans un vase très-haut, assez étroit; peu à peu l'huile qui y restait vient se ramasser à la surface.

Ce dépôt n'a pas été, autant que nous sachions, l'objet d'une exploration chimique. Quand on le place sur une brique récente, et qu'on le couvre d'une cloche afin de s'opposer à sa dessiccation, on voit qu'il y a de l'huile absorbée par la brique, tandis qu'il reste un corps mucilagineux, que l'on peut dépouiller par l'éther des dernières traces d'huile. Ce corps paraît être une combinaison de l'acide sulfurique avec un des principes nitrogénés des semences.

L'huile décantée contient encore de l'acide sulfurique copulé

avec des acides gras; on l'en débarrasse en l'agitant avec une solution de tartrate neutre potassique, qui s'empare de l'acide sulfurique copulé, et laisse l'huile pure. Les huiles à brûler qu'on emploie sans cette purification préalable cessent au bout de quelques instants de donner une flamme claire et pure, parce que le corps nitrogéné, dissous dans l'huile, laisse, pendant la combustion de celle-ci, un charbon dur, compacte, difficile à incinérer, qui forme sur la mèche une croûte s'épaississant de plus en plus : la combustion diminue de plus en plus jusqu'à ce qu'on enlève cette croûte, c'est-à-dire qu'on mouche la mèche. La croûte ainsi enlevée continue d'ordinaire à rester incandescente à l'air, et laisse à la fin une cendre grise, tout en conservant sa forme première. En employant une huile parfaitement purifiée, il ne se produit pas de croûte semblable, et la mèche reste, après plusieurs heures de combustion, bien nette, quoique son extrémité se charbonne. — Si, pour séparer l'acide sulfurique de l'huile, on se sert d'un hydrate calcique ou magnésique, il se forme aux dépens des acides gras un savon de chaux ou de magnésie qui reste dissous dans l'huile, et produit, pendant la combustion, une croûte de cendre charbonneuse. — Pendant cette purification, il ne faut pas oublier que l'eau dont l'huile s'est emparée doit être vaporisée à une douce chaleur.

Les huiles renferment, en outre, constamment une matière colorante, qui n'appartient plus aux combinaisons de l'oxyde lipylique avec les acides gras. Quelques-unes ont une teinte verdâtre, ressemblant à une solution de chlorophylle; la plupart sont jaunes, avec une nuance plus ou moins brunâtre. Plusieurs de ces huiles peuvent être décolorées quand on les fait digérer pendant 24 heures avec du charbon animal. On peut aussi les blanchir au soleil ; mais ce moyen exige ordinairement tant de temps, que l'huile commence à rancir. Cependant ce mode de blanchîment est plus rapide, si l'on verse l'huile en couche mince dans un bassin d'eau exposé aux rayons du soleil, pendant qu'on y maintient l'eau à + 100° par un courant de vapeurs aqueuses qu'on y fait arriver d'une chaudière. — *Watson* fait digérer les huiles ou graisses à + 70° avec de l'oxyde manganique en poudre, ou avec un mélange d'oxyde manganique et d'acide sulfurique, étendu de son poids d'eau. On réussit encore mieux en employant, au lieu d'oxyde manganique, le caméléon minéral, c'est-à-dire le manganate potassique, tel qu'on l'obtient par la calcination.

Les huiles se comportent avec les *gaz* comme les liquides en général; elles absorbent les gaz et les reçoivent dans leurs pores, d'où ils sont déplacés par d'autres gaz, par l'action de la chaleur ou par le vide; mais comme elles sont moins fluides, l'absorption, de même que le dégagement des gaz, se fait très-lentement. Selon *de Saussure*, l'huile d'olive absorbe à + 18° une fois et demie son volume de gaz oxyde nitreux et de gaz acide carbonique. Elles absorbent de grandes quantités de gaz oxyde nitrique, deviennent plus épaisses et plus denses. L'huile d'olive absorbe 1,22 fois son volume de gaz oléfiant. Les huiles n'absorbent qu'une petite quantité de gaz arséniure trihydrique; ce gaz les épaissit, et leur fait prendre une teinte sombre.

Les huiles pénètrent facilement les corps avec lesquels on les met en contact; mais elles ne les ramollissent pas, comme le fait l'eau. Lorsqu'on veut graisser, avec de l'huile, du cuir ou d'autres substances analogues, afin de leur conserver de la mollesse et de la flexibilité, il faut d'abord ramollir le cuir devenu dur; à cet effet, on le met tremper dans l'eau, et on le graisse pendant qu'il sèche; l'huile se loge alors dans les pores ouverts par l'eau. L'huile montre beaucoup de tendance à s'introduire dans l'argile, mais cette tendance ne repose pas sur une affinité chimique. On en a profité pour faire disparaître les taches d'huile répandues sur du papier, des vêtements, ou même sur du bois ou des pierres; à cet effet, on recouvre ces taches avec de la terre de pipe, réduite en pâte ferme avec de l'eau ou de l'esprit-de-vin. Pendant la dessiccation, l'argile absorbe l'huile, en sorte qu'il n'en reste pas la moindre trace. On peut même enlever avec de l'argile sèche, mais souvent renouvelée, des taches d'huile sur des objets qui, tels que le papier, ne doivent pas être mouillés. Il est bien entendu que la tache ne doit pas être ancienne, car l'huile altérée n'est pas absorbée par l'argile.

Transformations des huiles. 1. *Action de l'air.* En vases clos, les huiles se conservent très-longtemps sans subir de changement; mais, au contact de l'air, elles s'altèrent peu à peu. Certaines huiles s'épaississent et finissent par se dessécher en une substance transparente, jaunâtre et flexible, qui forme d'abord à la surface de l'huile une peau qui ralentit l'action de l'air sur l'huile restante. Les huiles qui se dessèchent ainsi prennent le nom d'*huiles siccatives*, et servent, en raison de cette propriété, dans la prépara-

tion des vernis et des couleurs à l'huile. D'autres huiles ne se dessèchent pas, mais s'épaississent, deviennent moins combustibles et prennent une odeur désagréable; on dit alors qu'elles sont devenues *rances :* dans cet état, elles réagissent comme des acides, et déterminent, quand on les goûte, une sensation d'âcreté dans l'arrière-bouche. La cause n'en est pas encore bien connue; probablement elle tient à ce que l'acide oléique se suroxyde aux dépens de l'air : une partie d'oxyde lipylique se change en glycérine, et le produit né de l'acide oléique a l'odeur et la saveur rances caractéristiques, et se combine avec la partie intacte de l'oxyde lipylique pour former une sorte de bisel. En agitant l'huile avec une solution tiède de tartrate alcalin ou avec un mélange d'hydrate magnésique et d'eau, on enlève l'excès de ce produit, acide et on fait perdre à l'huile sa rancité. Mais elle ne tarde pas à rancir de nouveau, si on ne la conserve pas dans un flacon bien plein, bouché hermétiquement.

2. *Action du soufre.* Les huiles dissolvent le soufre à l'aide de la chaleur, et se maintiennent intactes jusqu'à + 150°, de manière à déposer, par le refroidissement, le soufre cristallisé en rhomboèdres. Mais au-dessus de + 200°, particulièrement à + 260°, l'huile commence à se décomposer par la chaleur : le soufre entre dans les nouveaux produits résultant et de l'oxyde lipylique et des acides gras, difficiles à étudier dans le mélange qui les renferme. Cette étude doit être précédée d'essais préalables, consistant à distiller la glycérine avec du soufre et de l'acide phosphorique anhydre, ou à distiller séparément avec du soufre, soit l'acide margarique et l'acide oléique, soit la margarine et l'oléine. Il devient par là plus facile de distinguer entre eux les produits mêlés, provenant de la distillation des huiles avec le soufre.

C'est sur la propriété des huiles de dissoudre le soufre qu'est fondée la préparation d'un produit employé en médecine sous le nom de *baume de soufre* (*balsamum sulphuris*). A + 260°, l'huile est décomposée par le soufre; il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré, et l'huile jette beaucoup d'écume. Il est très-probable que, dans ce phénomène, le soufre déplace l'hydrogène qui se dégage, comme cela arrive souvent avec le chlore, qui enlève une portion d'hydrogène pour se substituer à sa place dans la combinaison. Cependant il n'y a qu'une partie de l'huile qui se décompose; l'autre partie sert de dissolvant à la combinaison produite.

Mais la décomposition peut devenir totale, si le soufre est employé en très-grand excès. 1 partie de soufre et 6 parties d'huile produisent la combinaison liquide qui a reçu le nom de *balsamum sulphuris;* 1 partie de soufre et 2 parties d'huile donnent une masse d'un brun rouge foncé, élastique, qui adhère peu aux doigts ; 6 parties de soufre et 1 partie d'huile forment un produit dur et cassant. Les différentes espèces de graisses, tant végétales qu'animales, produisent avec le soufre des combinaisons qui ne diffèrent entre elles que sous le rapport de la consistance et de la couleur. Avec l'huile de ricin, le développement d'hydrogène sulfuré ne commence pas au-dessous de + 330°, et la combinaison formée de 6 parties d'huile et 1 partie de soufre n'a pas plus de consistance que l'huile. Le suif et l'axonge rendent la combinaison noire brune, et semblable à un onguent.

Selon *Harff*, lorsqu'on traite par l'alcool le baume de soufre préparé avec de l'huile de lin, l'huile non altérée et le soufre, qui n'avaient pas encore formé de combinaison chimique, se dissolvent et peuvent être dissociés; de sorte qu'on finit par obtenir, à l'état de pureté, la combinaison chimique produite par l'action du soufre. Cette combinaison a plus de consistance et une couleur plus foncée que le liquide d'où elle a été extraite; elle n'est pas saponifiable, mais elle se dissout dans l'éther et dans les huiles. On peut aussi séparer le soufre et l'huile en excès de la nouvelle combinaison au moyen de la potasse caustique. Toutefois la dissolution alcaline de savon qui se forme dans ce cas dissout une petite quantité de la combinaison. Cette combinaison s'altère très-rapidement à l'air : elle s'y transforme en une masse élastique qui ne se dissout plus dans l'éther. Il n'y a pas jusqu'à sa dissolution dans un excès d'huile qui doive être préservée du contact de l'air, si on ne veut pas qu'elle subisse d'altération. La partie altérée forme une pellicule solide à la surface du baume. *Harff* trouva qu'elle peut même être blanchie, lorsqu'on l'expose sous l'eau, dans un vaisseau ouvert, aux rayons directs du soleil. Ce phénomène ne s'opère pas dans des vaisseaux fermés. Il paraît qu'on ne sait pas encore en quoi il consiste.

D'après *Radig*, lorsqu'on soumet le baume de soufre à la distillation sèche, en élevant graduellement la température, l'huile se décompose ; indépendamment des produits ordinaires de la distillation, on obtient une grande quantité de gaz hydrogène sul-

furé, mais il ne se produit pas de sulfide carbonique. Après qu'on a chauffé la cornue au rouge, il reste une masse noire, poreuse, analogue au charbon, douée d'un éclat mat, et composée, selon *Radig*, de 44,66 soufre et 55,34 carbone, $= C^3 S$, à peu de chose près. Cependant elle contient une substance qui se dissout dans l'éther, et qui, après l'évaporation de ce véhicule, reste sous forme de paillettes noires et brillantes. Les détails dans lesquels nous venons d'entrer prouvent que la manière dont le soufre se comporte avec les huiles grasses est encore loin d'être connue, et mérite d'être étudiée avec plus de soin.

Quant au *phosphore*, on n'a pas encore fait de recherches satisfaisantes, probablement parce qu'on ne l'avait pas employé en quantité assez considérable. L'emploi du soufre et du phosphore à l'état de sulfide hypophosphoreux, P S, pourrait donner naissance à des produits particuliers, où le phosphore absorberait du gaz oxygène pendant que le soufre prendrait la place de ce gaz. Des expériences de ce genre amèneraient peut-être des résultats importants pour expliquer le mode de composition des produits organiques.

3. *Action des corps halogènes.* On a peu étudié l'action de ces corps. Le chlore, le brôme et même l'iode se combinent avec les huiles, en dégageant les hydracides de ces éléments. Les huiles acquièrent par là plus de consistance, et se changent à la fin en une masse cireuse. Mais les recherches à cet égard n'ont pas été poussées plus loin.

4. *Action de l'acide sulfurique.* Les huiles s'unissent à l'acide sulfurique concentré avec dégagement de chaleur, qui, si l'on n'emploie pas de moyen réfrigérant, détermine facilement un dégagement d'acide sulfureux. Ce mode de transformation a été déjà décrit plus haut, à l'article *Acide margarique.*

5. *Action de l'acide nitrique.* L'acide nitrique concentré attaque les huiles grasses avec une telle violence, que la masse prend facilement feu. L'acide nitrique étendu, bouilli avec l'huile dans un vase distillatoire, donne naissance à tous les produits qui se forment, quand on traite la glycérine et les acides gras par l'acide nitrique.

6. Les *hydrates des fortes bases salifiables* décomposent les huiles : l'oxyde lipylique se change en glycérine, et les acides gras s'unissent à l'alcali, comme nous l'avons déjà dit, et comme nous le dirons avec plus de détails à l'article *Savon.*

Les alcalis fixes n'ont pas besoin d'être caustiques pour opérer cette transformation. Par une ébullition prolongée avec les carbonates alcalins, on saponifie les huiles, parce que l'alcali se partage entre les acides gras et l'acide carbonique; et comme le bicarbonate alcalin qui se produit est sans cesse détruit par l'ébullition, l'huile peut être ainsi saponifiée, si le carbonate alcalin a été employé en excès.

L'ammoniaque caustique donne, avec les carbonates alcalins, une émulsion d'où l'on peut séparer l'huile intacte, soit en évaporant l'ammoniaque, soit en la saturant par un acide, ou l'étendant fortement d'eau. Une semblable émulsion de l'huile d'olive avec l'ammoniaque caustique est employée en médecine comme un topique excitant, sous le nom de *liniment volatil* (*linimentum volatile*). Si l'ammoniaque caustique est très-concentrée, et que l'on conserve le mélange dans un vase fermé, l'huile se saponifiera à la longue.

Les hydrates des terres alcalines saponifient les huiles, à la température de l'ébullition, d'une manière assez rapide : la glycérine se dissout, pendant que les sels à acides gras restent sous forme d'une masse à emplâtre. Cependant l'hydrate magnésique n'agit ainsi que très-difficilement; l'huile, pendant l'ébullition, se mêle avec l'hydrate pour former une émulsion, d'où l'on peut la séparer intacte par les acides. Si l'ébullition dure très-longtemps, l'huile finit par se décomposer : les sels magnésiques à acides gras viennent nager à la surface d'une liqueur jaune, qui renferme en dissolution de la glycérine et une quantité assez considérable d'oléate magnésique, qui lui communique une saveur amère. La magnésie calcinée, non susceptible de se gonfler dans l'eau pour se changer en hydrate, est, comme les hydrates des terres proprement dites, tout à fait sans action sur les huiles.

Parmi les oxydes métalliques, les oxydes plombique et zincique exercent une action saponifiante. Quant aux autres, ils n'agissent que très-incomplétement.

7. Par la *distillation sèche*, les huiles grasses se décomposent dès qu'elles commencent à bouillir, ce qui n'a d'ordinaire lieu qu'au-dessus de + 250°, et, chez d'autres huiles, entre + 300° et + 320°. Il se dégage de l'eau, du gaz acide carbonique et des gaz inflammables : les huiles donnent alors naissance aux mêmes produits que lorsqu'on distille leurs principes séparément. L'acide

margarique passe en grande partie sans altération, mais avec formation des produits volatils qui ont été décrits à la distillation sèche de cet acide. L'acide oléique est presque complétement détruit; il forme de l'acide pyroléique et les produits déjà indiqués plus haut, à l'article *Acide oléique;* enfin l'oxyde lipylique détermine la formation de l'acrol, qui se mêle aux autres produits de décomposition.

Les gaz combustibles qui se développent par la distillation sèche des huiles augmentent de quantité à mesure que la température s'élève. Quand on laisse l'huile tomber goutte à goutte dans un vase de fer incandescent, la quantité de gaz combustible est si grande, et ceux-ci sont si riches en gaz carbure hydrique, qu'on peut les employer avantageusement comme un moyen d'éclairage. Quant aux détails de la préparation de ces gaz en grand, nous renvoyons à l'article *Distillation sèche.*

La *composition élémentaire* des huiles a été longtemps l'objet de recherches exactes, qui ne donnèrent cependant jamais des résultats satisfaisants pour la même huile, tandis que des huiles les plus différentes offrent des résultats analogues. Plus tard, lorsque la composition élémentaire des huiles fut mieux connue, on comprit que les principes constitutifs peuvent varier de proportion, et que les huiles renferment, en outre, des traces de substances végétales en dissolution, variables selon les circonstances; de sorte que ces analyses ne conduisent jamais à des résultats applicables.

Tout le monde connaît l'*usage des huiles;* il est donc inutile d'y insister.

Les huiles grasses sont très-nombreuses. Presque chaque espèce végétale renferme une ou plusieurs huiles particulières. Nous ne mentionnerons ici que celles dont l'usage est répandu ou qui ont quelque importance scientifique, par exemple, en raison de quelque acide gras qu'elles renferment. Quant aux huiles qui appartiennent au règne animal, il en sera question dans la *chimie animale*, après que nous aurons exposé leur composition théorique, sous le point de vue des combinaisons d'oxyde lipylique.

Les huiles végétales grasses peuvent être divisées en celles qui sont liquides à la température ordinaire, et celles qui sont demi-solides. Les premières se partagent à leur tour en deux groupes : en *huiles non siccatives* et en *huiles siccatives*. Nous avons vu que

la propriété siccative dépend des proportions variables d'élaïne dans ces huiles.

A. HUILES LIQUIDES NON SICCATIVES (1).

Dans toutes ces huiles, l'élaïne est une combinaison de l'oxyde lipylique avec l'acide oléique ordinaire; en d'autres termes, c'est de l'oléine. Elles rancissent à la longue, deviennent épaisses, visqueuses, mais ne durcissent jamais.

Huile d'olive. On l'extrait du péricarpe ou partie charnue des olives (fruits de l'*olea europæa*). On trouve dans le commerce trois espèces d'huile d'olive. La meilleure, l'huile vierge, s'obtient par une douce pression à froid. Ensuite on obtient par une plus forte pression, et à l'aide de l'eau bouillante, de l'huile d'olive commune; enfin on se procure une nouvelle quantité d'huile en faisant bouillir le marc d'olives avec de l'eau, opération pendant laquelle l'huile vient se rendre à la surface de l'eau, d'où il est facile de l'enlever. Cette dernière huile sert uniquement à la préparation des savons. On obtient une huile plus mauvaise encore, en laissant fermenter les olives entassées, avant de les exprimer. L'huile d'olive est de toutes les huiles la plus employée; et comme l'olivier est très-délicat et ne croît que dans une petite partie de l'Europe, le produit qu'il fournit est plus cher que beaucoup d'autres huiles grasses.

L'huile d'olive a une odeur faible, particulière, et une saveur douce, agréable. Sa couleur est jaune pâle. Celle exprimée à chaud, de qualité inférieure, a une teinte verte et une odeur plus forte. Son poids spécifique est 0,917 à + 15°. D'après *de Saussure*, il est de 0,9192 à + 12°, de 0,9109 à + 25°, de 0,8932 à + 50° et 0,8624 à + 94°. Elle renferme, en moyenne, 28 pour cent de margarine, qui, à quelques degrés au-dessus de 0°, commence à cristalliser en grains, ce qui fait que l'huile finit par se solidifier. Celle exprimée à chaud est encore plus riche en margarine.

(1) Voyez : *Procédé pour reconnaître la falsification de l'huile d'oléine par celle de graines*, par Poutet. (Annales de chimie et de physique, t. XII, p. 58.)

Recherches sur les huiles, par Th. de Saussure, membre de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.

(*Note du traducteur.*)

Le prix assez élevé de l'huile d'olive comestible fait qu'on la falsifie souvent avec des huiles moins chères, et particulièrement avec l'huile de pavot (huile d'œillette). Cette dernière huile est siccative : son élaïne ne peut pas être convertie en élaïdine. De là le moyen de *Poutet*, indiqué plus haut, pour reconnaître la fraude : par l'emploi de ce moyen, l'huile d'olive pure devient tout à fait solide au bout de 24 heures, tandis que si elle est sophistiquée avec de l'huile de pavot, elle reste visqueuse, et d'autant plus molle que la quantité d'huile de pavot qui s'y trouve est plus grande. Si le mélange renferme 12 $\frac{1}{2}$ pour cent d'huile de pavot, une partie de l'huile liquide viendra nager à la surface de l'élaïdine solidifiée. Cette preuve a beaucoup perdu de sa valeur, depuis que l'on sait que la même chose a lieu avec toutes les huiles, par conséquent aussi avec l'huile de pavot contenant de l'oléine.

Rousseau a proposé une autre méthode pour reconnaître la pureté de l'huile d'olive, qui est fondée sur la propriété de l'huile d'olive d'être, à cause de l'absence de matières dissoutes, meilleur non-conducteur de l'électricité que les autres huiles végétales. A cet effet, *Rousseau* a inventé un instrument particulier, qui consiste en une pile galvanique sèche, construite avec des plaques de zinc et de cuivre très-minces, entre lesquelles on place, au lieu d'un conducteur humide, des rondelles de papier trempées dans de l'huile d'œillet. Un des pôles est mis en contact avec la terre; l'autre peut être mis en communication, à l'aide d'un conducteur métallique, avec une aiguille faiblement aimantée et très-mobile. L'aiguille isolée porte à sa pointe une rondelle; une autre rondelle, de même grandeur, est également fixée par un fil métallique au support de l'aiguille. Le pôle de la pile est mis en communication avec cette dernière rondelle. Pour faire usage de l'instrument, on place l'aiguille de manière qu'en vertu de sa polarité la rondelle qu'elle porte vienne se coller contre la rondelle immobile. L'électricité que celle-ci reçoit de la pile se communique aussi à l'autre rondelle, qui par conséquent est repoussée. Maintenant si une couche d'huile, d'une épaisseur déterminée, interrompt en un point le courant d'électricité qui arrive du pôle, on peut voir jusqu'à quel point l'huile interposée diminue la déviation : celle-ci n'atteint que lentement son plus haut degré. Moins l'huile est conducteur de l'électricité, plus la déviation est lente, et *Rousseau*

a trouvé que l'huile d'olive conduit l'électricité 675 fois moins bien que toute autre huile végétale. Deux gouttes d'huile d'œillet ajoutées à 3 gros d'huile quadruplent la conductibilité de cette dernière. Mais, en faisant cet essai, il faut se souvenir que la stéarine de la graisse animale se comporte comme de l'huile d'olive.

L'huile d'olive se conserve mieux et plus longtemps que les autres huiles végétales sans devenir visqueuse ; aussi les horlogers l'emploient-ils, après l'avoir soumise à la purification suivante : On verse l'huile dans une bouteille, on y introduit une lame de plomb, on bouche la bouteille, et on la met à une fenêtre où elle puisse recevoir les rayons du soleil. Peu à peu l'huile se couvre d'une masse caséiforme, qui se dépose en partie au fond, tandis que l'huile perd sa couleur, et devient limpide. Dès que le plomb ne détermine plus la formation de cette substance blanche, on décante l'huile, devenue limpide et incolore. Ces changements demanderaient un examen scientifique.

On trouve dans les pharmacies un produit de la distillation sèche de l'huile d'olive, connu sous les noms d'*huile de brique*, *oleum lateritium*, *oleum philosophorum*.

On prépare ce produit en trempant des fragments de brique chaude dans l'huile d'olive, et après qu'ils s'en sont bien imprégnés, on les distille dans un matras de fer. Par ce moyen, on évite les soubresauts, qu'il est presque impossible d'empêcher, si l'on distille l'huile à une température brusque. Le produit oléagineux ainsi obtenu est brun foncé, un peu épais, et d'une odeur désagréable. Par la distillation avec l'eau, on l'obtient plus fluide et presque incolore. Le produit non rectifié est employé dans l'art vétérinaire : il est, selon *Buchner*, vénéneux.

Huile d'amande. On l'extrait des amandes douces et des amandes amères (*amygdalus communis*). Elle est d'un jaune clair, très-fluide, d'une saveur agréable et sans odeur. Son poids spécifique est de 0,917 à 0,92, à la température de + 15°. Refroidie jusqu'à — 10°, elle donne, selon *Braconnot*, 0,24 de stéarine, qui fond à + 6°, et 0,76 d'élaïne, qui ne se congèle pas par le plus grand froid. *Schübler* assure, au contraire, qu'elle ne devient trouble et blanchâtre qu'à — 20°, et qu'elle se solidifie totalement à — 25°. *Gusserow* ne parvint pas à en extraire de la stéarine; et en exprimant les amandes d'abord à la température de — 12°, puis à — 4°, et enfin à quelques degrés au-dessus de 0, il obtint toujours la

même huile; d'où il conclut que l'huile d'amande ne contient point de stéarine. L'huile d'amande rancit facilement; elle se dissout dans 25 parties d'alcool froid et dans 6 parties d'alcool bouillant; elle est miscible en toutes proportions avec l'éther. On l'emploie en médecine.

L'*huile de navette*, retirée des graines du *brassica rapa* et *brassica napus*, est jaune, d'une odeur particulière; elle se solidifie à — 3°75 en une masse jaune, et se compose, selon *Braconnot*, de 0,46 stéarine, qui fond à + 7°,5 et contient 0,54 d'élaïne, ayant l'odeur de l'huile. Le poids spécifique de l'huile du *brassica napus* est 0,9128 à + 15°, et celui de l'huile du *brassica rapa*, = 0,9167. A une température de — 6°, ces deux huiles déposent des globules blancs de stéarine, et, à quelques degrés au-dessous, elles se prennent en une masse butireuse. Les graines du *brassica napus* donnent 33 p. cent d'huile; celles du *brassica rapa* en fournissent beaucoup moins.

L'*huile de colza* se retire des semences du *brassica campestris, var. oleifera :* elle est bonne pour les lampes, sans purification préalable. Elle a pour poids spécifique 0,9136 à + 15°, et se solidifie à — 6°,25. Les semences donnent 39 p. cent d'huile.

L'*huile de moutarde* s'extrait des semences des *sinapis alba* et *nigra*. Les semences broyées de la première espèce donnent 36 p. cent d'huile, celles de la dernière n'en donnent que 18 p. cent. Cette huile est inodore, plus épaisse que l'huile d'olive, d'un jaune de succin. Celle qui provient du *sinapis alba* a pour poids spécifique 0,9142 à + 15°; celle du *sinapis nigra* a 0,9170, et se solidifie au-dessous de 0°.

L'*huile des noyaux de prunes* (*prunus domestica*, L.) se fabrique surtout dans le Wurtemberg. Les amandes, dépouillées de leurs enveloppes, donnent 33 p. cent d'huile transparente, d'un jaune brunâtre, et d'une saveur semblable à celle de l'huile d'amandes. A + 15°, elle a pour poids spécifique 0,9127; à — 9°, elle se solidifie. Elle rancit facilement, et est une des meilleures huiles d'éclairage. On exprime aussi dans le Wurtemberg une huile grasse des noyaux de cerises.

L'*huile de faîne* s'obtient par l'expression des faînes (fruits du *fagus sylvatica*, L.). On en retire tout au plus 12 p. cent d'une huile transparente, et 5 p. cent d'une huile trouble. Elle est d'un jaune clair, inodore, et très-épaisse. Son poids spécifique est

0,9225 à + 15°. A — 17°, elle se prend en une masse blanc-jaunâtre.

L'*huile de noisette* se retire des fruits du *corylus avellana*, L., qui en donnent 60 p. cent. Elle est liquide, d'un jaune clair, inodore, et d'une saveur douce. Son poids spécifique est 0,9242 à + 15°. Elle se solidifie à — 19°.

Huile de béhen. Elle s'extrait, par expression, des noix de béhen, fruits du *guilandina moringa*, Lin. (*moringa oleifera* de Lamarck). Elle est très-chère, et se rencontre rarement dans le commerce de la droguerie. Assez récemment on a fait des plantations considérables de cet arbre dans les possessions hollandaises, à Curaçao, Bonaire et Aruba. On peut donc espérer que cette huile se vendra bientôt à bon marché et en abondance.

Elle est un peu jaunâtre, inodore, d'une saveur douce et agréable. Son poids spécifique est de 0,912 à + 15°. Au-dessous de + 15°, elle s'épaissit, et se prend, à une température plus basse, en une masse solide. Elle se conserve plus longtemps que les autres huiles sans rancir, et se compose d'oxyde lipylique uni aux acides margarique, béhénique et oléique. C'est une excellente huile comestible, et qui peut être employée aux mêmes usages que l'huile d'olive.

B. HUILES LIQUIDES SICCATIVES.

La propriété siccative de ces huiles dépend de la nature de l'acide gras liquide dans l'élaïne. On ignore encore si cet acide (acide linoléique) est dans toutes ces huiles le même, ou s'il existe d'autres acides gras siccatifs. Il se peut qu'elles renferment toutes de l'acide linoléique, et que les différences dans leur propriété siccative tiennent à des mélanges variables d'oléate lipylique non siccatif.

Huile de lin (1). Elle s'extrait de la graine de lin (*linum usitatissimum*), qui en fournit 22 pour cent de son poids. La meilleure est celle obtenue par l'expression à froid. Elle est d'un jaune clair; celle exprimée à chaud est d'un jaune brunâtre, et devient facile-

(1) Voyez : *Sur la constitution de l'huile de lin et ses produits d'oxydation*, par Sacc. (Annales de Liebig, t. XLI, p. 213).

(*Note du traducteur.*)

ment rance. Elle a une saveur et une odeur particulières. *De Saussure* a trouvé son poids spécifique de 0,928 à 0,932. D'après ce chimiste, il est de 0,9395 à + 12°, de 0,93 à + 25°, de 09125 à + 50°, et de 0,8815 à + 94°. A — 20°, elle prend une couleur plus pâle, sans déposer de la stéarine, ni se congeler ; mais à — 27°,5 elle se prend en une masse solide jaune. Suivant *Gusserow*, elle se solidifie déjà à — 16°, quand cette température est maintenue pendant quelques jours.

D'après *Sacc*, l'huile de lin renferme 6 ½ pour cent de margarate lipylique, qui en forme la partie solide, ou stéarine : c'est de là que *Sacc* a retiré l'acide margarique qu'il a soumis à l'analyse. Elle se dissout dans cinq parties d'alcool bouillant et dans 40 parties d'alcool froid, ainsi que dans 1,6 partie d'éther.

L'huile de lin renferme de petites quantités d'albumine et de mucus en dissolution. Pour l'en débarrasser, on a indiqué le moyen suivant : On la mêle avec du sulfate plombique, de manière à la réduire à l'état d'une crème épaisse, ou on la laisse reposer pendant 3 à 4 jours, en l'agitant souvent. On la laisse ensuite s'éclaircir, et on décante. Elle a alors une couleur plus claire, et se dessèche plus rapidement. Le sel plombique est couvert d'un enduit mucilagineux qu'on peut enlever pour employer le sel à une nouvelle opération.

Transformations de l'huile de lin. 1. *Action prolongée de l'air.* L'huile de lin, conservée longtemps dans un flacon à demi rempli, s'épaissit et se dessèche alors moins facilement ; elle se dissout beaucoup moins dans l'alcool que l'huile fraîche, et cette solution se mêle avantageusement aux vernis clairs, pour les empêcher de se fendiller.

Unverdorben a soumis à un examen particulier les changements qu'éprouve l'huile de lin quand elle est conservée pendant longtemps, ou qu'elle se dessèche. Conservée dans une cave et dans un tonneau incomplétement fermé, elle laisse déposer un sédiment gras, blanc, mou, et une poudre brunâtre. Le sédiment gras n'est que de la stéarine qui contient en mélange un corps qui est insoluble dans l'éther, et se comporte comme l'albumine végétale. La solution de la stéarine dans l'éther donne, par l'évaporation spontanée, de la stéarine cristalline. Cette stéarine est soluble dans 100 parties d'alcool froid et dans 40 parties d'alcool anhydre bouillant. Elle se dissout dans 50 parties d'éther froid et dans

20 parties d'éther bouillant. Elle se saponifie avec une difficulté remarquable. Un quart de la poudre brune se dissout dans l'eau; la dissolution contient un corps semblable à de la gomme, qui est précipité tant par les acides étendus que par l'acétate cuivrique, et ne se dissout ni dans l'alcool, ni dans l'éther. Les $\frac{3}{4}$ restants sont insolubles dans la plupart des menstrues; l'hydrate potassique en extrait un peu de résine. Pour étudier le corps qui se forme pendant la dessiccation de l'huile de lin, *Unverdorben* broya de l'huile avec une quantité de craie suffisante pour obtenir un mélange pulvérulent, et la laissa ensuite, pendant quatre semaines, exposée à un endroit chaud; après ce laps de temps, l'huile était complétement desséchée. Il commença par dissoudre le carbonate calcique au moyen de l'acide chlorhydrique étendu, puis il traita le résidu par l'éther, qui s'empara d'une matière onctueuse, de consistance goudronneuse. Le poids de cette matière, qu'*Unverdorben* reconnut être de l'acide oléique altéré, s'éleva à 0,15 de celui de l'huile. En effet, l'acide oléique, séparé par un acide du savon d'huile de lin, et exposé à l'air, donne, d'après ce chimiste, un produit analogue de consistance goudronneuse. Le résidu insoluble dans l'éther, débarrassé, par une nouvelle quantité d'acide hydrochlorique, du restant de carbonate calcique, n'est que de l'huile de lin sèche. A l'état de siccité parfaite, elle forme une masse jaunâtre, agglomérée. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ces dissolvants, surtout l'éther, la font gonfler; mais, par la dessiccation, elle se durcit de nouveau. Elle est insoluble dans les huiles grasses et volatiles. Traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, elle se transforme en un corps goudronneux. Elle est dissoute et décomposée par une solution d'une partie d'hydrate potassique dans 6 parties d'eau. La dissolution contient de l'oléate potassique, plus une combinaison de potasse et d'un corps goudronneux insoluble dans l'eau.

2. *Action de l'acide nitrique.* Cette action a été étudiée par *Sacc*. Quand on verse de l'huile de lin sur un mélange de 2 parties d'eau-forte étendue de quatre fois son volume d'eau, elle se colore en beau rouge à une douce chaleur; puis elle commence à se décomposer en développant des bulles de gaz, qui n'ont cependant pas l'odeur du gaz nitreux. Bientôt après, l'huile se transforme en une masse membraneuse, rouge, avec un fort dégagement de vapeurs rutilantes. Par le gaz qui se degage, cette

masse se gonfle en un ballon, qui s'échapperait si on ne le broyait pas. Cette matière membraneuse est très-élastique, et prend, quand on l'étire, un aspect de velours. A la fin, elle devient jaune et semblable à une résine poisseuse, qui se solidifie par le refroidissement, et présente quelques paillettes cristallines.

Par le refroidissement de l'eau mère acide, il se dépose de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

Le corps résineux fut bouilli dans l'eau, afin de le dépouiller de l'eau mère acide : il se forma des bulles de gaz et des vapeurs ayant l'odeur de la menthe poivrée. Ce corps se laissa dissoudre dans l'alcool à froid, en déposant un peu d'acide margarique. Après l'évaporation de l'alcool, il resta une résine rouge brun qui, s'unissant à de la potasse caustique, donna une matière rouge, qui absorba tout le liquide au point de le réduire en gelée. Les acides en séparèrent une résine rouge-brun, qui nagea sur la liqueur.

Ce corps est jusqu'à un certain degré soluble dans l'eau pure bouillante ; il se partage en une résine plus légère que l'eau, et en une autre qui tombe au fond. La solution aqueuse laisse, après l'évaporation, la résine intacte.

Les produits de décomposition de l'huile de lin par l'acide nitrique sont, outre cette résine : de l'acide oxalique, une grande quantité d'acide subérique, de l'acide pimélique, de l'acide carbonique et de l'eau. L'acide linoléique seul donne une résine jaune, poisseuse, et beaucoup d'acide subérique. Cette résine devient brune par l'ébullition avec l'eau.

3. Les *alcalis caustiques* saponifient l'huile de lin ; mais le savon ainsi obtenu ne peut servir à aucun usage, à cause de la facilité avec laquelle se décompose l'acide linoléique. Le linoléate alcalin s'altère sans cesse, comme nous l'avons déjà dit à l'article *Linoléates*.

4. *Distillation sèche.* Quand on chauffe l'huile de lin dans un vase distillatoire, elle donne, suivant *Sacc*, avant qu'elle entre en ébullition, beaucoup de vapeurs blanches qui se condensent, dans le col de la cornue, en une huile limpide, incolore, et répandant une odeur de pain frais. Dès qu'elle commence à bouillir, ces vapeurs cessent, la masse se gonfle, et, après avoir rompu la pellicule, elle entre uniformément en ébullition ; le produit de la distillation se colore de plus en plus, et il reste à la fin un corps

gélatineux, semblable à du caoutchouc. *Sacc* n'a pas poussé la distillation plus loin.

Si l'ébullition se fait dans un vase couvert et en agitant continuellement la masse, l'huile de lin se dessèche peu à peu en une matière très-glutineuse qui est employée, sous le nom de *glu*, pour prendre les oiseaux.

Si, après l'avoir enlevée de dessus le feu, on enflamme les vapeurs et qu'on les laisse brûler jusqu'à ce qu'elles s'éteignent spontanément, ou qu'on éteigne, au bout de quelques minutes, la flamme sous un couvercle, la matière conserve encore sa viscosité; mais en la faisant bouillir longtemps avec de l'eau mêlée d'un peu d'acide nitrique, pendant qu'on remplace de temps en temps l'eau qui s'en va, afin d'adoucir l'action de l'acide nitrique, on la transforme, suivant *L. E. Jonas*, en un produit élastique qui ressemble beaucoup au caoutchouc, et que *Jonas* a nommé *caoutchouc d'huile de lin*. Les vapeurs qui se dégagent pendant l'ébullition exhalent une odeur d'acrol. Dès que la matière a complétement perdu, par l'ébullition, sa viscosité et son élasticité, on décante le liquide acide (qui n'a pas été examiné); puis on la pétrit dans l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci ne se charge plus d'acide, et on la dessèche à une douce chaleur. Elle n'est pas fusible sans décomposition.

Le caoutchouc d'huile de lin est une matière brune, élastique, non gluante, tout à fait semblable au caoutchouc; fraîchement coupé, on en peut réunir les deux bouts, absolument comme pour le caoutchouc naturel. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool anhydre; mais il se dissout dans l'éther pur et exempt d'alcool: il s'y gonfle d'abord, puis il se dissout quand on en ajoute davantage. Il se sépare en même temps un produit insoluble, qui trouble la solution. L'alcool l'en précipite intact. Il se dissout aussi dans le sulfide carbonique; la solution est trouble, et ressemble à une émulsion. Mis dans de l'essence de térébenthine, il se gonfle d'abord, puis finit par s'y dissoudre; après l'évaporation du dissolvant, il reste intact. Il se gonfle dans le pétrol, sans se dissoudre.

Bouilli avec une lessive de potasse concentrée, il se combine avec cet alcali, sans se dissoudre; mais si, après avoir décanté la liqueur, on ajoute de l'eau chaude, il se dissout. Si l'on étend, au contraire, la lessive alcaline d'une certaine quantité d'eau, le com-

posé potassique se divise, et se dissout complétement si l'on y ajoute encore plus d'eau. La solution est brune. Les acides en séparent un corps résineux, élastique. Le caoutchouc d'huile de lin se dissout facilement dans une solution alcoolique de potasse, et se précipite quand on sature la potasse par un acide. Il se distingue du caoutchouc naturel par la propriété qu'il a de se combiner avec la potasse.

Ce produit ne s'obtient pas seulement avec l'huile de lin, mais encore avec d'autres huiles siccatives : elles en donnent d'autant plus qu'elles sont plus siccatives. L'huile de lin et l'huile de noix en donnent huit fois plus que l'huile de pavot.

L'huile de lin est généralement préférée aux autres huiles siccatives pour la préparation des vernis. L'huile brute est employée pour des couleurs plus claires ; mais elle exige alors plusieurs jours pour sa dessiccation.

Ce qu'on appelle *vernis à l'huile* est de l'huile de lin préalablement oxydée, afin qu'elle se dessèche plus rapidement. Par l'effet de cette oxydation, elle prend une couleur plus foncée, tirant sur le brun, et est alors généralement employée dans la peinture à l'huile. Au bout de 24 heures, la couleur est déjà assez sèche pour ne plus déteindre. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir cette oxydation préalable.

On obtient du vernis en exposant de l'huile de lin, dans un pot vernissé, à une chaleur suffisante pour la faire bouillir pendant 3 à 6 heures. On y ajoute, par 2 litres d'huile, $\frac{1}{2}$ à 1 once de litharge en poudre fine, et $\frac{1}{4}$ d'once de sulfate zincique. L'huile devient d'autant plus siccative et se rembrunit d'autant moins que la chaleur a été plus modérée et plus longtemps soutenue.

Le sel zincique est un ingrédient indispensable. Quelques-uns le fixent à une baguette, et l'agitent ainsi dans le vernis chauffé : l'eau de cristallisation du sel, expulsée par la chaleur, détermine une ébullition de la masse. De plus, pendant la préparation du vernis, une partie de l'huile s'est saponifiée par l'oxyde plombique, et le vernis contient du linoléate plombique en dissolution, d'où le sulfate zincique échange de l'oxyde plombique contre de l'oxyde zincique. Par cette opération, l'huile parcourt en peu de temps les changements qu'elle éprouve pendant la dessiccation ; en sorte qu'appliquée en couches minces, elle sèche en 24 heures. Une petite portion de l'oxyde plombique se dissout dans l'huile,

et peut ainsi contribuer à la dessiccation ; mais la majeure partie de l'oxyde est partiellement réduite, et se rassemble au fond du vase, sous forme d'une poudre grise foncée, qu'on sépare du vernis en filtrant celui-ci. Par une ébullition suffisamment prolongée; on peut amener l'huile au point où elle devient presque solide par le refroidissement; on la rend alors liquide en la dissolvant dans l'huile de térébenthine.

La présence du plomb dans le vernis a un inconvénient qui ne se fait sentir qu'à la longue. Par l'effet du sulfide hydrique; qui existe accidentellement dans l'air, l'oxyde plombique se change en sulfure, et le vernis prend une teinte de plus en plus foncée. Cet effet sans doute ne se manifeste que très-lentement : il ne devient sensible qu'après un ou deux siècles. C'est pourquoi les chefs-d'œuvre des grands peintres du quatorzième ou quinzième siècle ont actuellement une teinte si sombre, qu'il est souvent difficile de distinguer les objets qui sont représentés sur ces tableaux. D'après les expériences de *Thenard*, on peut remédier à cet inconvénient en passant sur ces tableaux une éponge trempée dans une solution de suroxyde hydrique : le sulfure plombique se change par là en sulfate plombique. — Ce qui aggrave encore le mal, c'est l'habitude qu'on a de nuancer les couleurs avec du blanc de plomb, broyé avec de l'huile de lin ou de noix : on devrait y substituer l'oxyde zincique pur.

Jonas a prescrit le moyen suivant pour préparer un vernis exempt de plomb : On chauffe 100 parties d'huile de lin dans un vase de cuivre jusqu'à une certaine température, qui cependant n'a pas été indiquée ; on ôte ensuite l'huile du feu, et on ajoute, goutte à goutte, en agitant continuellement, 3 ou 4 drachmes d'acide nitrique concentré, qui décompose l'huile de lin violemment. On laisse ensuite s'éclaircir la masse refroidie, ce qui exige plusieurs jours, et on la sépare, par décantation, d'un dépôt visqueux jaune ou brunâtre. Il dépend de la température qui se manifeste pendant l'addition de l'acide, si le vernis sera jaune ou brun jaunâtre. Ce vernis sèche parfaitement. Cette méthode de préparation s'est de plus en plus répandue, et a remplacé l'ancienne.

Un fabricant anglais a dit que l'huile de lin, agitée avec une solution d'acétate plombique concentrée, et éclaircie, donne un vernis presque incolore, propre à servir aux couleurs claires, et qui sèche en 24 heures. Cela est exact; mais l'enduit, bien que

desséché, reste longtemps si mou, qu'il prend les empreintes de l'ongle. *Liebig* a modifié ce procédé de la manière suivante : On mêle 20 parties d'huile de lin fraîche, exprimée à froid, avec 1 partie d'oxyde plombique sec, récemment précipité, et on y ajoute une solution de 1 partie de sucre de plomb dans 5 parties d'eau, préalablement bouillie avec une partie de litharge bien pulvérisée. On agite bien la masse, on la chauffe doucement, on la remue de temps en temps, et on laisse l'huile s'éclaircir à chaud. Cependant, elle n'est pas assez limpide pour qu'il ne soit pas nécessaire de la filtrer à travers du coton. On peut ensuite la blanchir dans un flacon exposé au soleil ; et, pour l'avoir exempte de plomb, on l'agite bien avec de l'acide sulfurique étendu, qui précipite l'oxyde plombique.

Le margarate lipylique du vernis n'a pas été altéré dans toutes ces opérations. D'après les expériences de *Sacc*, il paraît être nécessaire pour que l'enduit de vernis ne se fendille pas à la longue.

C'est avec de l'huile de lin qu'on prépare l'*encre des imprimeurs*. A cet effet, on fait bouillir l'huile jusqu'à ce qu'on voie par la vapeur, qui devient de plus en plus épaisse et plus infecte, que le vernis est formé. Pendant que l'huile bout, on y plonge du pain desséché, et enfilé dans des broches de bois ; on prétend empêcher ainsi que l'encre des imprimeurs ne jaunisse le papier. Après une cuisson suffisante, on retire la chaudière du feu, on la découvre, et on enflamme l'huile en tenant un copeau allumé dans la vapeur d'huile. On la laisse brûler pendant 5 minutes en la remuant sans cesse ; et si la flamme ne s'éteint pas d'elle-même, on l'éteint en couvrant le pot, que l'on refroidit rapidement en l'enfouissant dans la terre. Après le refroidissement, on ajoute à l'huile du noir de fumée bien calciné, et on remue le mélange jusqu'à ce qu'on n'y aperçoive plus de grumeaux de noir de fumée.

L'*huile de noix* s'extrait de la noix, fruit du *juglans regia*. Fraîche, elle est verdâtre, mais avec le temps elle devient d'un jaune pâle. D'après *de Saussure*, son poids spécifique est de 0,9283 à +12° ; de 0,9194 à +25° ; de 0,871 à +94°. Elle est sans odeur, et sa saveur est agréable. A —15° elle s'épaissit, et à — 27°,5 elle se prend en une masse blanche. Les noix donnent jusqu'à 50 pour cent d'huile. L'huile de noix est plus siccative que l'huile de lin, et sert pour cette raison dans la peinture fine.

L'*huile de chènevis* s'extrait du chènevis, graine du *canabis sativa*. A l'état frais elle est verdâtre, mais elle devient jaune avec le temps. Elle a une odeur désagréable, et une saveur fade. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouillant, mais elle exige 30 parties d'alcool froid pour se dissoudre. Elle ne s'épaissit qu'à — 15°, et se congèle à — 27°,5. Le chènevis donne environ 25 pour cent d'huile. On l'emploie beaucoup dans l'éclairage; mais elle a l'inconvénient de se déposer sous forme d'un vernis visqueux, difficile à enlever de dessus les parties extérieures de la lampe avec lesquelles elle est en contact. On a essayé de parer à cet inconvénient en faisant fondre dans l'huile $\frac{1}{8}$ de beurre, qui la rend moins siccative. On l'emploie aussi en grande quantité pour préparer du savon vert et du vernis.

L'*huile d'œillet* s'extrait par expression des graines de pavot (*papaver somniferum*). Elle ressemble à l'huile d'olive par son aspect et sa saveur, et ne participe en rien aux propriétés narcotiques de l'opium. Son poids spécifique est de 0,9249 à + 15°. Elle se solidifie à — 18°; mais l'huile congelée, amenée à — 2°, ne se liquéfie pas au bout de plusieurs heures. Elle se dissout dans 25 parties d'alcool froid, et dans 6 parties d'alcool bouillant. On peut la mêler en toutes proportions avec l'éther. Dans le midi de l'Allemagne et dans le nord de la France, on l'emploie comme aliment.

Huile de madia. On la retire, par expression, des semences du *madia sativa*, plante d'Amérique assez récemment introduite en Europe: ces semences donnent 30 à 40 pour cent d'huile. Cette huile a une couleur jaune foncé, et une odeur particulière pas très-désagréable; sa saveur est peu sensible, et rappelle l'odeur. Elle a été examinée par *Riegel*. A l'état brut, son poids spécifique est = 0,935, et, après la purification avec l'acide sulfurique, = 0,9286 à + 15°. D'après *Riegel*, elle ne se solidifie qu'à — 22°,5, et, d'après *Winckler*, entre — 10° et — 11° (1). Elle se dissout dans 30 parties d'alcool froid et dans 6 parties d'alcool bouillant. L'huile exprimée à froid, étant mêlée avec 2 pour cent d'acide sulfurique concentré, sépare une très-petite quantité d'une matière

(1) Probablement, dans le premier cas, l'huile avait été exprimée à froid, et, dans le dernier cas, à chaud.

vert foncé, tandis que l'huile exprimée à chaud en donne une quantité très-considérable, qui se dépose lentement. Elle absorbe l'oxygène de l'air. D'après les recherches de *Riegel*, elle avait pris, au bout de 5 mois, 150 fois son volume de gaz oxygène, et s'était épaissie. L'huile exprimée à froid brûle très-bien dans les lampes, sans déposer de croûte charbonneuse; sa flamme est très-éclairante, mais, à mèche égale, elle brûle un peu plus vite que l'huile de colza.

L'huile de madia absorbe le gaz oxyde nitrique, en prenant une couleur rouge foncé, qui disparaît à l'air : l'huile redevient incolore, sans qu'il se forme d'élaïdine. Par une douce digestion avec l'oxyde plombique, elle se décolore aussi en grande partie, et acquiert par là plus de consistance. Suivant *Riegel*, l'huile devient incolore quand on en fait digérer, à une douce chaleur, 500 parties avec 1 partie de chlorate potassique et 2 parties d'acide chlorhydrique : il se dégage un peu d'acide chloreux ou d'oxyde chlorique. Au moyen de l'eau, elle se sépare facilement du reste de la liqueur; mais l'huile ainsi blanchie contient toujours un peu de chlore. Elle est très-saponifiable, et le savon ainsi produit ne donne pas trace d'acide gras volatil, par la distillation avec de l'acide tartrique en excès. Ce savon est blanc et compacte, surtout après la séparation du sel marin. D'après *Leuchs*, l'acide gras qui a été séparé est solide, et cristallise, dans l'alcool, en aiguilles groupées en étoiles. Comme cette huile ne se solidifie qu'à une température très-basse, on pourrait y soupçonner l'existence d'un acide liquide en quantité prépondérante. L'acide cristallisable se compose, d'après l'analyse que *Leuchs* a faite du sel argentique, de $C^{32} H^{60} O^{3}$, et l'acide cristallisé libre renferme, en outre, 1 atome d'eau. Si ces résultats analytiques sont exacts, l'acide extrait de l'huile de madia ne ressemble à aucun des acides précédemment décrits. — Les corps ou acides gras de cette huile méritent donc des recherches plus détaillées.

L'huile de madia est employée comme aliment, dans l'éclairage, et pour la préparation d'un excellent vernis, peu coloré.

Huile de ricin (1). On la retire, par expression, des semences du

(1) Voyez : *Essai chimique sur l'huile de ricin*, par Bussy et Lecanu. (Journal de pharmacie, t. XIII, p. 57.)

(*Note du traducteur.*)

ricinus communis. La masse broyée, destinée à être exprimée, est si gluante et visqueuse qu'elle bouche en partie les pores de la toile, et qu'elle y passe en partie avec l'huile à une pression trop forte. C'est pourquoi *Landerer* a prescrit de la mêler avec la moitié de son poids de sciure de bois ou de son, avant de procéder à l'expression. On triture le tourteau, et on l'exprime de nouveau. Une grande partie de l'huile de ricin qu'on rencontre dans le commerce a été préparée par l'ébullition des semences broyées dans l'eau : l'huile se ramasse à la surface, mais elle ne renferme pas de ricinostéarine : celle-ci ne fond pas dans l'eau bouillante. Nous avons vu plus haut que l'huile de ricin est constituée par des combinaisons d'oxyde lipylique avec des acides particuliers. Elle est peu fluide, et tantôt jaune, tantôt incolore. Son poids spécifique est, selon *de Saussure*, de 0,9699 à + 12°, de 0,9575 à + 25°, et de 0,9081 à + 94°. Elle est inodore, d'une saveur fade. A — 18°, elle se prend en une masse jaune, transparente. Exposée à l'air, elle devient rance, plus visqueuse et plus épaisse, et finit par se dessécher. A + 265°, elle commence à se décomposer. Elle peut être mêlée en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, et laisse alors déposer les substances étrangères qui y étaient mêlées.

Transformations de l'huile de ricin. 1. *Action de la distillation sèche.* Cette action a été étudiée par *Bussy* et *Lecanu*. En maintenant l'huile, dans une cornue, à une température de + 265°, elle entre en ébullition : il passe, dans le récipient, une matière oléagineuse, sans qu'il se développe une quantité appréciable de gaz. A cette température, il passe environ le tiers de l'huile ; puis la distillation cesse. Si l'on vient ensuite à élever la température, la masse commence à se boursoufler tout d'un coup et à déborder. A ce moment on interrompt, on ôte la cornue du feu, et on la laisse refroidir. Ce qui reste dans la cornue représente environ 63 pour cent du poids de l'huile de ricin employée.

Ce résidu est constitué par un corps particulier, jaune clair, élastique, et rempli de bulles d'air. Il est neutre, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, dans les huiles grasses et volatiles. Les produits volatils ou des traces d'huile de ricin non altérée qu'il renferme, on les enlève par l'alcool ou par l'éther. Il n'est pas attaqué par les acides étendus. Il se dissout dans une lessive caustique, en donnant naissance à une combinaison saponiforme,

Bussy et *Lecanu* n'ont pas examiné s'il se produit en même temps de la glycérine dans la liqueur. La solution potassique renferme un acide gras particulier, que nous appellerons

Acide aporicique. On le sépare en sursaturant faiblement la potasse du savon par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique ; on le lave ensuite, en l'agitant à diverses reprises avec de l'eau pure et chaude. L'acide aporicique est visqueux à la température ordinaire ; il fond entre + 18° et + 20°, et rougit la teinture de tournesol ; il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool anhydre, et peu soluble dans l'alcool aqueux. Au reste, on n'en a étudié ni les propriétés ni la composition.

Les substances volatiles qui passent à la distillation de l'huile de ricin, on les distille avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus rien : il reste, dans la cornue, de l'acide ricinique et de l'acide ricinoléique sur l'eau. Ce qui passe est constitué par des huiles volatiles, acrolifères, qui, après la dessiccation avec le chlorure calcique, ont 0,815 poids spécifique. A — 18° ou — 20°, il se dépose un corps cristallin, qu'il faut bien exprimer après la décantation du liquide; puis on le dissout dans l'alcool et dans l'éther, et, par l'évaporation, on l'obtient en cristaux réguliers.

L'huile volatile, décantée de dessus les cristaux, et agitée avec une solution aqueuse d'hydrate potassique, sépare de l'acrol; après la dessiccation avec du chlorure calcique, elle renferme encore plusieurs huiles volatiles. *Bussy* parvint à en séparer celle qui s'y trouve en plus grande quantité, en distillant l'huile à part, et recueillant ce qui passait pendant le point d'ébullition entre + 155° et + 158°. *Bussy* donna à ce produit volatil le nom d'*énanthol*, parce qu'en s'oxydant ce dernier se change en cet acide que *Meyer* a nommé *acide énanthique*, et que nous avons appelé *acide aboléique*. Comme l'énanthol appartient à la classe des huiles oxygénées, pour lesquelles on a adopté, dans la nomenclature, la terminaison *al*, nous l'appellerons

Ricinal. Le ricinal est incolore, très-fluide, d'une odeur forte, pénétrante, aromatique, agréable, et d'une saveur douceâtre, suivie d'un arrière-goût âcre. Il réfracte très-fortement la lumière, et a pour poids spécifique 0,8271 à + 7°. Il ne se congèle pas à plusieurs degrés au-dessous de 0° ; il bout entre + 155° et 158°, et passe à la distillation, en laissant un résidu coloré et contenant de l'acide libre, même quand on opère à l'abri du contact de l'air.

L'eau ne le dissout pas, mais en prend l'odeur. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Agité avec de l'eau, le ricinal en prend une petite quantité. Chauffé, après cela, à quelques degrés au-dessus de + 100°, il entre en ébullition; mais les vapeurs qui se forment sont en grande partie des vapeurs d'eau. En refroidissant le ricinal hydraté au-dessous de 0°, et le maintenant ensuite longtemps refroidi, il se dépose un hydrate cristallin, qui reste solide à + 5° ou 6°. Au-dessus de cette température, il fond peu à peu en séparant de l'eau.

Le ricinal se compose de :

	Expériences.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	73,529	14	73,684
Hydrogène....	12,291	28	12,281
Oxygène.....	14,180	2	14,035

Formule : $C^{14} H^{28} O^{2}$. La densité de sa vapeur, trouvée par expérience, est 4,10. La densité calculée, en supposant une condensation en 4 volumes, est 4,002. Le ricinal hydraté cristallin est $\dot{H} + C^{14} H^{28} O^{2}$.

De même que tous les corps appartenant à la classe des aldéhydes, le ricinal s'oxyde facilement, en se changeant en acide aboléique hydraté. Quand, après l'avoir agité avec de l'eau de baryte pour le dépouiller de toute trace d'acide libre, on le verse dans un flacon sec, on ne peut pas néanmoins le conserver intact : au contact de l'air, il recouvre la propriété de rougir le papier de tournesol; mais cette oxydation se fait d'une manière irrégulière, et rarement complète.

L'acide nitrique produit, à 0°, une transformation inattendue : sans altérer la composition du ricinal, il en groupe les éléments de manière à en former un composé cristallin. Agité avec 2 à 3 parties d'acide nitrique à 0°, le ricinal se colore en rouge rose faible, couleur qui disparaît bientôt; en versant, au bout de vingt-quatre heures, la masse dans une capsule plate, et l'exposant à un endroit frais, il se forme, à la surface, des cristaux qui ressemblent à ceux du nitrate ammonique. Quelquefois la masse se prend en un magma de cristaux déliés. Le produit ainsi formé est bleu, ino-

dore, dur, cassant, et rougit la teinture de tournesol. Insoluble dans l'eau, il se dissout un peu dans l'alcool froid, et peut être cristallisé dans une solution saturée à la température de l'ébullition. Par la chaleur il fond, bout à + 230°, et peut être de nouveau cristallisé par un fort refroidissement. Exposé longtemps à l'air à + 10° ou 12°, il fond, et ne se solidifie pas même à — 15°, à moins qu'on n'entretienne le froid longtemps. Ce produit isomère pourra être nommé

Pararicinal. Le pararicinal ne revient pas, par la fusion, à son état primitif : il est tout à fait inodore. Il n'est pas attaqué par les solutions de potasse, de soude et d'ammoniaque. L'action de l'acide nitrique est de même nature que celle de l'acide nitreux sur l'acide oléique, qui se change en acide élaïdique. Peut-être la coloration rouge transitoire est-elle due à une légère oxydation aux dépens de l'acide nitrique, se décomposant en acide nitrique, qui transforme le reste.

A chaud, l'acide nitrique transforme le ricinal en acide aboléique avec dégagement de gaz oxyde nitrique. Mais en même temps il se produit un autre acide gras volatil, ainsi qu'une huile volatile, qui a l'odeur de l'essence de cannelle ; on en obtient la séparation par une addition d'eau alcaline, suivie de la rectification. On s'assure par l'analyse, et par les combinaisons avec les bases, de l'identité de l'acide aboléique. — L'acide chlorique, même étendu, transforme aussi le ricinal en acide aboléique.

Le nitrate argentique, mêlé d'ammoniaque, forme avec le ricinal un magma blanc, d'où l'on obtient, par la chaleur, une réduction d'argent, mêlée à une matière grasse, jaune, poisseuse.

Suivant *Williamson*, l'hydrate potassique transforme le ricinal d'une manière très-remarquable. Par une action prolongée, il se sépare, à la surface, un corps oléagineux, et l'hydrate potassique reste en combinaison avec l'acide aboléique.

Ce corps, soumis à l'analyse, fut trouvé composé de 76,49 pour cent de carbone et de 12,4 pour cent d'hydrogène. Par la distillation du ricinal avec la solution potassique, il passe, avec les vapeurs aqueuses, un produit huileux, ayant une composition différente, savoir : 71,8 pour cent de carbone et 12,49 pour cent d'hydrogène. D'après l'hypothèse de *Williamson*, le ricinal serait un halide, formé d'acide aboléique combiné avec un oxyde organique. Dans ce cas, il se compose de $C^{48} H^{56} O^{4}$; après la soustrac-

tion de 1 atome d'acide aboléique, il reste $C^{14} H^{30} O$; après la séparation de l'oxyde intact, il contient 78,55 pour cent de carbone et 13,98 pour cent d'hydrogène, et, après sa combinaison avec 1 atome d'eau, 72,46 pour cent de carbone et 13,76 pour cent d'hydrogène. Cette portion d'hydrogène dépasse tellement celle trouvée par l'expérience, que l'on peut admettre que le corps oléagineux s'est formé probablement par une oxydation de l'hydrogène aux dépens de l'oxygène de l'air, ce qui aura donné naissance à un oxyde organique d'une composition moins simple.

Ce corps oléagineux se forme aussi par la fusion du ricinal avec l'hydrate potassique, et par l'ébullition avec l'hydrate barytique.

Le ricinal absorbe le gaz ammoniac en cristallisant; par l'absorption d'une plus grande quantité de gaz, il devient visqueux, et enfin liquide. A ce moment la combinaison renferme des équivalents égaux d'ammoniac et de ricinal; mais par une addition d'eau on sépare l'un et l'autre intact : le ricinal vient surnager à la surface.

En dissolvant le ricinal dans quatre fois son volume d'alcool, et y faisant arriver du gaz chlore jusqu'à ce qu'il se soit formé un mélange brunâtre fumant, on précipite par l'eau, suivant *Williamson*, de l'aboléate éthylique. Le chlore n'enlève l'excédant de 1 équivalent d'hydrogène que par la formation préalable d'acide chlorhydrique; puis par la décomposition de 1 atome d'eau, dont l'hydrogène a servi aussi à la production d'acide chlorhydrique, il s'est formé 1 atome d'acide aboléique, qui s'est ensuite combiné avec 1 atome du nouvel oxyde éthylique.

Suivant *Williamson*, le ricinal échange de l'hydrogène contre du chlore, en se transformant en un liquide épais d'une odeur désagréable, ayant pour composition $C^{14} H^{22} Cl^{6} O^{2}$.

2. Les *alcalis caustiques* transforment très-facilement l'huile de ricin, de même que les autres huiles. Pour cela il faut employer 8 parties d'huile sur 2 parties d'hydrate potassique dissous dans 2 parties d'eau : la saponification s'effectue en peu de minutes. La combinaison des acides gras avec la potasse n'est pas précipitée par un excès de potasse, mais elle l'est par le sel marin. L'huile de ricin donne 94 pour cent d'acide gras et 8 pour cent de glycérine.

3. Suivant *Rochleder*, *l'alcool anhydre* et le gaz acide chlorhydrique saponifient l'huile de ricin de façon qu'il se produit de

l'oxyde éthylique qui s'unit aux acides gras, pendant que l'oxyde lipylique se porte sur l'eau de l'alcool pour former de la glycérine. — A cet effet, on dissout l'huile de ricin dans l'alcool absolu, et on fait arriver du gaz acide chlorhydrique dans la solution chaude, jusqu'à un certain degré de concentration. En agitant ensuite la solution avec de l'eau, l'huile se sépare intacte, et vient nager, avec une partie des combinaisons éthyliques, à la surface de la liqueur. On évapore les solutions aqueuses au bain-marie : il se dégage de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'alcool, pendant qu'il reste une liqueur jaune sirupeuse, d'où l'éther extrait les combinaisons éthyliques, en laissant de la glycérine qu'on dessèche complétement dans le vide, à côté de l'acide sulfurique et de l'hydrate potassique ou calcique. La glycérine reste alors sous forme d'un sirop un peu jaunâtre.

L'huile de ricin est un excellent purgatif. On avait attribué ses qualités purgatives à une substance âcre contenue dans les semences ; mais *Guibourt* a fait voir que cette substance âcre était si volatile qu'elle s'échappait à la température nécessaire pour extraire l'huile par expression ou par l'ébullition avec de l'eau, et irritait, en se volatilisant, le nez et les yeux ; tandis que l'huile restante avait une saveur fade et conservait ses propriétés médicales. Des pharmaciens français ont prescrit d'extraire l'huile par l'ébullition avec de l'eau, et non par expression, ou du moins de la faire bouillir avec de l'eau, après l'avoir exprimée, afin qu'elle n'agisse pas trop violemment. *Soubeiran* a essayé de faire voir que les qualités laxatives de l'huile de ricin provenaient d'une résine âcre, dont il a constaté la présence par le procédé suivant : On traite l'huile avec la quantité d'hydrate potassique exactement nécessaire pour la saponifier ; on précipite la solution de savon par le chlorure calcique, et on dissout le précipité dans l'alcool bouillant. Pendant le refroidissement, il se précipite du savon calcaire. On évapore la liqueur entière, et on traite le résidu par l'éther, qui dissout la résine sans toucher au savon calcaire. Mais *Soubeiran* n'a pas fait voir jusqu'à quel point la substance dissoute dans l'éther était purgative.

Huile de croton. On la retire des semences du *croton tiglium*. On l'emploie en médecine. On l'obtient, soit par expression, soit en traitant par l'alcool la semence, qui en contient

la moitié de son poids. Cette huile est d'un jaune de miel, et de la consistance de l'huile de noix. Elle répand une odeur semblable à celle de la résine de jalap; sa saveur est âcre, et elle produit une forte irritation dans le gosier. L'alcool et l'éther la dissolvent. Si l'on épuise les semences par l'éther, on obtient, d'après *Nimmo*, 60 pour 100 de leur poids d'huile; l'alcool en dissout $\frac{2}{3}$, qui jouissent des propriétés purgatives, et laisse un tiers dont la saveur est fade.

Huile de la belladone (*Atropa bella-donna*). On l'extrait, en Souabe et dans le Wurtemberg, de la graine de cette plante vénéneuse. Elle est limpide, d'un jaune doré, d'une saveur fade et sans odeur; son poids spécifique est de 0,9250 à la température de + 5°. A — 16° elle s'épaissit, et à — 27°,5 elle devient solide et d'un blanc jaunâtre. En préparant cette huile dans les moulins à huile, il faut prendre quelques précautions; car les vapeurs qui en émanent étourdissent les ouvriers. Au reste, le principe narcotique de la plante est retenu dans les tourteaux, raison pour laquelle ceux-ci ne peuvent servir de nourriture aux bestiaux, tandis que les tourteaux des autres semences sont employés avantageusement à cet effet. Dans le Wurtemberg, l'huile de belladone est employée à l'éclairage et comme aliment.

Huile de tabac (*nicotiana tabacum*). La graine de tabac fournit 31 à 32 pour cent de son poids d'huile. Celle-ci est limpide, d'un jaune verdâtre, inodore et fade. Sa pesanteur spécifique est de 0,9232 à la température de +15°. Elle conserve sa fluidité à — 15°. Elle ne tient rien de l'âcreté du tabac.

Huile de fleur de soleil (*helianthus annuus*). Les semences de cette plante fournissent 15 pour cent d'une huile limpide, jaune clair; cette huile a une odeur agréable, une saveur fade; sa pesanteur spécifique est de 0,9262 à la température de 15°. A — 16° elle se solidifie. On peut l'employer comme aliment, ainsi que dans l'éclairage.

Huile de pinus abies. Dans la Forêt-Noire, en Allemagne, on extrait cette huile en grande quantité de la semence épluchée, qui en donne 24 pour cent de son poids. Elle est limpide, d'un jaune doré, d'une odeur qui rappelle celle de la térébenthine, et d'une saveur résineuse. Son poids spécifique est de 0,9285 à la température de 15°. Elle est très-fluide et se dessèche rapidement.

A — 15° elle s'épaissit, et à — 27°,5 elle se solidifie. Elle mérite d'être employée plus généralement dans la préparation des vernis et des couleurs.

Huile de pinus sylvestris. Elle est d'un jaune brunâtre, d'une odeur et d'une saveur analogues à celles de l'huile précédente. Son poids spécifique est de 0,9312 à la température de + 15°. A — 27° elle commence à se troubler, et à — 30° elle se solidifie. Elle se dessèche tout aussi facilement que l'huile précédente.

Au Schwartzwald en Wurtemberg, on trouve, dans le commerce, une huile qui est exprimée de la semence du *pinus picea*, et qui est mêlée avec $\frac{1}{4}$ d'huile de térébenthine et $\frac{1}{5}$ de résine. Exprimée à froid, elle a un poids spécifique de 0,926; préparée à chaud, elle pèse 0,932. Elle est plus soluble dans l'alcool froid et anhydre que ne le sont généralement les huiles grasses. Parties égales des deux fournissent une liqueur claire. Avec 2 parties d'alcool et une partie d'huile, on obtient une solution trouble; mais 12 parties d'alcool sur une partie d'huile produisent de nouveau une solution limpide. L'alcool bouillant la dissout en toutes proportions. L'alcool de 0,87 n'en dissout presque rien, ni à froid, ni à chaud. Lorsqu'on agite cette huile avec une solution de nitrate mercureux, il se forme un précipité gris et pulvérulent de mercure réduit.

Huile de raisin (*vitis vinifera*). La graine de raisin donne 10 à 11 pour cent de son poids d'huile. Elle est d'un jaune clair, mais se rembrunit avec le temps. Sa saveur est fade; elle n'a point d'odeur. Son poids spécifique est de 0,9202 à la température de 15°. Elle se solidifie à — 16°. Elle est peu propre à l'éclairage, mais dans quelques localités on l'emploie comme aliment.

Je n'en finirais pas, si je voulais décrire toutes les huiles plus ou moins bien examinées jusqu'à ce jour. Je me bornerai donc à ajouter aux articles précédents, qui sont en partie tirés des travaux de *Schübler*, un tableau composé par le même auteur, dans lequel sont exposés les usages de plusieurs espèces d'huiles, et les propriétés principales de quelques huiles dont je n'ai pas parlé.

POIDS SPÉCIFIQUE, COULEUR ET PROPRIÉTÉS SICCATIVES DES HUILES.

HUILES DES SEMENCES DE	POIDS SPÉCIFIQUE A + 15° C.	COULEUR.	PROPRIÉTÉS SICCATIVES.
Prunus domestica L.	0,9127	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Brassica Napus oleifera DC.	0,9128	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Brassica campestris oleifera DC.	0,9136	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Brassica præcox DC.	0,9139	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Brassica napobrassica Mill.	0,9141	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Sinapis alba L.	0,9142	Jaune clair.	Onctueuse.
Brassica rapa L.	0,9167	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Sinapis nigra L.	0,9170	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Olea Europæa L.	0,9176	Incolore.	Onctueuse.
Amygdalus communis L.	0,9180	Incolore.	Onctueuse.
Raphanus sativus L.	0,9187	Jaune brunâtre.	Onctueuse.
Vitis vinifera L.	0,9202	Jaune verdâtre.	Se dessèche lentement.
Fagus sylvatica L.	0,9225	Jaunâtre.	Onctueuse.
Cucurbita pepo L.	0,9231	Brun jaunâtre clair.	Se dessèche lentement.
Nicotiana tabacum L.	0,9232	Jaunâtre.	Siccative.
Lepidium sativum L.	0,9240	Jaune brunâtre.	Se dessèche lentement.
Corylus avellana L.	0,9242	Jaune clair.	Onctueuse.
Papaver somniferum L.	0,9243	Jaune pâle.	Siccative.
Atropa bella-donna L.	0,9250	Jaune clair.	Se dessèche lentement.
Myagrum sativum L.	0,9252	Jaunâtre.	Siccative.
Juglans regia L.	0,9260	Jaune clair.	Siccative.
Helianthus annuus L.	0,9262	Jaune clair.	Se dessèche lentement.
Cannabis sativa L.	0,9276	Jaune verdâtre.	Siccative.
Hesperis matronalis L.	0,9282	Brunâtre.	Siccative.
Pinus picea L.	0,9258	Jaune clair.	Siccative.
Pinus sylvestris L.	0,9312	Gris jaunâtre.	Siccative.
Linum usitatissimum L.	0,9347	Jaune clair.	Siccative.
Reseda luteola L.	0,9358	Vert.	Siccative.
Evonymus Europæus L.	0,9360	Rouge brun.	Onctueuse.
Ricinus communis L.	0,9611	Jaunâtre.	Se dessèche lentement.

FLUIDITÉ ET POINT DE CONGÉLATION

DES HUILES.

HUILES DES SEMENCES DE	TEMPS qu'elles exigent pour s'écouler (en secondes) à		FLUIDITÉ, celle de l'eau étant = 1000 à		L'HUILE est, par conséquent, moins fluide que l'eau à		POINT DE CONGÉLATION EN DEGRÉS R.
	+ 15° R.	+ 7°5 R.	+ 15° R.	+ 7°5 R.	+ 15° R.	+ 7°5 R.	
Ricinus communis L.	1830″	3390″	4,9	2,6	203 fois	377 fois	— 17°,5
Olea Europæa L.	195	284	46,1	31,6	21,6	31,5	+ 2,5
Cucurbita pepo L.	185	240	48,6	37,5	20,5	26,6	— 15
Corylus avellana L.	166	218	54,2	41,2	18,4	24,2	— 18,5
Brassica campestris oleifera DC.	162	222	55,5	40,5	18,0	22,4	— 6,3
Brassica napus oleifera DC.	159	204	56,6	44,1	17,6	22,6	— 3,8
Fagus sylvatica L.	158	237	56,9	37,9	17,5	26,3	— 17,5
Sinapis alba L.	157	216	57,3	41,7	17,4	24,0	— 16,3
Amygdalus communis L.	150	209	60,0	43,0	16,6	23,3	— 2,3
Brassica præcox DC.	148	205	60,8	43,9	16,4	23,7	— 10
Evonymus Europæus L.	143	210	62,9	42,8	15,9	23,3	— 20
Raphanus sativus L.	143	197	62,9	45,6	15,9	21,9	— 16,3
Brassica napobrassica Mill.	142	200	63,3	45,0	15,8	22,2	— 3,8
Sinapis nigra L.	141	175	63,8	51,4	15,6	19,4	— 17,5
Brassica rapa L.	136	198	66,1	45,4	15,1	22,0	— 7,5
Papaver somniferum L.	123	165	73,1	54,5	13,6	18,3	— 18,5
Myagrum sativum L.	119	160	75,6	56,2	13,2	17,7	— 18,8
Atropa bella-donna L.	118	157	76,2	57,3	13,1	17,3	— 27,5
Helianthus annuus L.	114	148	78,9	60,8	12,6	16,4	— 15
Pinus sylvestris L.	107	151	84,1	59,6	11,8	16,7	— 18,8
Lepidium sativum L.	103	130	87,3	69,2	11,4	14,4	— 30
Vitis vinifera L.	99	128	90,9	70,3	11,0	14,2	— 15
Prunus domestica L.	93	132	96,7	68,1	10,3	14,7	— 5,8
Nicotiana tabacum L.	90	122	100,0	73,7	10,0	13,5	(1)
Hesperis matronalis L.	89	112	101,1	80,3	9,8	12,4	(1)
Juglans regia L.	88	106	102,2	84,9	9,7	11,8	— 27,5
Linum usitatissimum L.	88	104	102,2	86,5	9,7	11,5	— 27,5
Cannabis sativa L.	87	107	103,4	84,2	9,6	11,9	— 27,5
Pinus picea, Duroi.	85	102	105,8	88,2	9,4	11,3	— 27,5
Reseda luteola L.	73	96	123,7	93,7	8,0	10,7	(1)
Eau distillée	9″	9″	1000	1000			

(1) Elles étaient encore fluides à — 15°.

COMBUSTIBILITÉ DES HUILES.

DANS DES LAMPES SANS MÈCHES.			DANS DES LAMPES AVEC MÈCHES.		
Huiles des semences de	Quantité (en une heure) d'huile brûlée.	Quantité (en une heure) d'eau vaporisée	Huiles des semences de	Quantité (en une heure) d'huile brûlée.	Quantité (en une heure) d'eau vapori.
Olea Europæa L.	53,1 Gr.	150 Gr.	Prunus domestica L.	68 Gr.	260 Gr.
Helianthus annuus L.	41,0	133	Olea Europæa L.	62	230
Myagrum sativum L.	36,0	105	Evonymus Europæus L.	61	225
Cucurbita pepo L.	34,2	101	Corylus avellana L.	53,4	190
Reseda luteola L.	34,1	100	Amygdalus communis L.	52,8	183
Amygdalus communis L.	33,5	99	Helianthus annuus L.	51,8	185
Corylus avellana L.	32,5	97	Fagus sylvatica L.	50,0	170
Evonymus Europæus L.	32,1	95	Pinus picea, Duroi.	49,8	164
Cannabis sativa L.	31,4	94	Brassica præcox DC.	48,5	169
Prunus domestica L.	30,8	90	Pinus sylvestris L.	47,3	160
Fagus sylvatica.	30,5	87	Ricinus communis L.	47,0	168
Pinus picea, Duroi.	30,0	84	Cannabis sativa L.	46,0	155
Sinapis alba L.	29,3	82	Juglans regia L.	45,0	150
Atropa bella-donna L.	29,0	82	Reseda luteola L.	44,0	148
Brassica rapa L.	27,5	70	Brassica napus ol. DC. (1)	43,8	144
Brassica campestris ol. DC.	26,9	68	Cucurbita Pepo L.	43,7	135
Pinus sylvestris L.	26,5	65	Raphanus sativus L.	43,0	138
Lepidium sativum L.	24,4	58	Brassica campestris ol. DC.	42,0	140
Linum usitatissimum L.	24,2	57	Lepidium sativum L.	42,7	137
Juglans regia L.	23,4	55	Brassica Napus ol. DC. (2)	40,0	133
Ricinus communis L.	23,3	46	Linum usitatissimum L.	38,7	121
Brassica napus ol. DC. (1)	23,1	54	Atropa bella-donna L.	38,2	110
Raphanus sativus L.	20,0	42	Vitis vinifera L.	37,0	120
Papaver somniferum L.	19,8	41	Myagrum sativum L.	34,0	101
Brassica napobrassica Mill.	18,7	39	Nicotiana tabacum L.	33,2	95
Vitis vinifera L.	18,4	33	Brassica rapa L.	33,0	94
Nicotiana tabacum L.	17,7	36	Papaver somniferum.	31,0	80
Brassica præcox DC.	16,7	35	Brassica napobrassica Mill.	29,8	78
Brassica napus ol. DC. (2)	12,0	22	Sinapis alba L.	29,4	70
Sinapis nigra L.	S'éteignent en peu de minutes.		Sinapis nigra L.	25,0	68
Hesperis matronalis L.			Hesperis matronalis L.	24,0	59

(1) Purifiée par l'acide sulfurique.
(2) Non purifiée.

C. HUILES SOLIDES. GRAISSE VÉGÉTALE.

Ces huiles renferment une quantité prépondérante de stéarine, formée par un acide stéarique particulier. Il est probable aussi que l'élaïne qu'elles contiennent n'est pas toujours de l'oléine ou de l'oléate lipylique. Mais on a fait peu d'expériences sur la nature de ces espèces d'élaïnes.

Beurre de cacao. On l'extrait des semences du *theobroma cacao*, soit par expression à chaud, soit par l'ébullition avec de l'eau. Le premier mode d'extraction est préférable au second. L'huile de cacao est jaunâtre, mais en la faisant fondre et l'agitant dans l'eau chaude, on parvient à l'avoir presque incolore. Elle a la même odeur que les semences, une saveur de chocolat douce et agréable, et la consistance du suif. Son poids spécifique est de 0,91; elle fond, selon *Braconnot*, à + 50°. Fondue, elle se solidifie à + 23°, en même temps que la température s'élève à 23°,5. Sa stéarine est du stéarate lipylique, et son élaïne, de l'oléate lipylique. Peut-être renferme-t-elle aussi un peu de margarine.

L'huile de cacao se distingue par sa stabilité; on en a conservé pendant 17 ans, sans qu'elle soit devenue rance. Aussi s'en sert-on en pharmacie pour préparer des onguents qui ne doivent pas devenir rances.

Huile de palmier (1). Elle s'extrait, d'après les uns, du fruit du *cocos butyracea;* d'après les autres, du fruit de l'*avoïra elais*. Elle est butyreuse et d'un jaune orangé; elle répand une odeur de violettes. A l'état frais, elle fond, d'après *Pelouze* et *Boudet*, à + 27°; mais, conservée plus longtemps, elle fond à une température de plus en plus élevée, tandis que sa couleur pâlit en proportion. Elle éprouve aussi une altération : l'oxyde lipylique se change en glycérine, pendant que les acides palmistéarique et oléique deviennent libres. Lorsque le point de fusion est arrivé à + 31°, la moitié environ de l'huile se trouve ainsi altérée; et si elle fond à + 36°, c'est un indice qu'elle est décomposée aux quatre cinquièmes. L'eau dans laquelle on fait fondre cette huile

(1) Voyez : *Notice sur l'huile de palmier*, par Henry. (Journal de pharmacie, t. V, p. 241.) (*Note du traducteur.*)

de palme dissout la glycérine libre, et les carbonates alcalins s'emparent des acides gras. Quand on fait fondre l'huile fraîche dans l'eau, il se précipite une matière colorante verdâtre, qui n'était pas dissoute dans l'huile.

Elle est peu soluble dans l'alcool anhydre, qu'elle colore en jaune; la dissolution dans l'éther est orange. On s'en sert pour faire du savon, parce qu'elle est assez bon marché, et qu'elle fournit un savon dur. Toutefois ce savon est jaune, ce qui en diminue le prix. C'est pourquoi on a cherché à blanchir l'huile de palmier avant la saponification. *Zier* indique qu'on peut la purifier par l'acide sulfurique concentré, d'après le même principe que l'huile de navette. On peut encore décolorer l'huile de palmier par une chaleur modérée au contact de l'air; mais il est nécessaire, dans ce cas, de ne pas dépasser un certain degré de température. *Zier* laisse couler lentement l'huile sur une plaque de fer chauffée et légèrement inclinée; par ce moyen, elle absorbe l'oxygène de l'air, et devient limpide et incolore. Elle supporte une température assez élevée, et jette une vapeur douée d'une odeur acide, et contenant une petite quantité d'une huile volatile. *Michaëlis* mêle l'huile de palmier fondue avec $\frac{1}{10}$ de suroxyde manganique broyé fin, et, après l'y avoir laissée séjourner pendant 10 minutes environ, il y ajoute une quantité d'eau bouillante égale à la moitié du poids de l'huile; ensuite il fait bouillir la masse, il la mêle soigneusement avec $\frac{1}{32}$ du poids de l'huile d'acide sulfurique concentré, et, après avoir agité le tout pendant quelque temps et avec précaution, il l'abandonne au refroidissement. L'huile refroidie est verdâtre, mais elle perd bientôt cette couleur à la lumière du soleil.

Beurre de cocos. On l'obtient en faisant bouillir avec de l'eau les amandes écrasées des noix de cocos : la matière grasse vient nager à la surface du liquide. Le beurre de cocos, après son refroidissement, est incolore, compacte, fusible à + 20°; fondu, il ne se solidifie qu'à + 18°. Il se compose, en grande partie, de cocostéarate lipylique, et d'une petite quantité d'oléate. Il rancit facilement. Il fournit un excellent savon de toilette, et on en fait depuis quelque temps un grand usage.

Le *suif de piney* s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau le fruit du *vateria indica*, qui croît dans le Malabar. Il est blanc, gras au toucher, d'une odeur agréable; il est difficile de le cou-

per avec du fil métallique fin. Il fond de + 35° à 36°. Son poids spécifique est de 0,926 à + 15°, et de 0,8965 à + 35°. L'alcool de 0,82 en extrait 0,02 d'élaïne douée d'une odeur agréable; plus, une matière colorante jaune.

Huile ou beurre de noix muscade. Cette huile ressemble à du suif, et s'extrait des noix du *myristica officinalis.* C'est en Hollande qu'on la prépare ordinairement, et qu'on la verse dans le commerce sous forme de gâteaux quadrilatères aplatis. Elle consiste en un mélange d'une huile incolore, semblable au suif, d'une huile grasse, butyreuse, jaune, et d'une huile volatile, odoriférante. 16 onces de beurre de noix muscade sont composées, d'après *Schrader*, de 7 onces d'huile semblable au suif, de 8 $\frac{1}{3}$ onces d'huile jaune, butyreuse, et de $\frac{2}{3}$ d'once d'huile volatile. Ce beurre est décomposé par l'alcool et l'éther froid, qui dissolvent ces deux dernières huiles, et laissent le suif, qui conserve néanmoins l'odeur de muscade. Pour séparer l'huile volatile de l'huile jaune qui reste après l'évaporation de l'alcool, on mêle cette dernière avec de l'eau, et on fait distiller l'huile volatile. Par l'ébullition avec 4 fois son poids d'alcool ou d'éther, le beurre de noix muscade se dissout complétement, et pendant le refroidissement le suif se dépose. Si l'on évapore la solution alcoolique d'où s'est déposé le myristéarate lipylique, et qu'on soumette à la distillation l'huile restante, qui renferme une graisse rouge, molle, et une huile volatile, on obtient, suivant *Playfair*, d'abord l'huile volatile, puis un corps gras solide, qui est de la paraffine. Il reste dans la cornue un produit noir, qui se dissout dans l'hydrate potassique. Dans cette solution, l'acide chlorhydrique sépare une huile noire, qui se prend, par le refroidissement, en une masse humoïde. Si on la dissout dans l'alcool hydraté, il se dépose, par l'évaporation spontanée, d'abord un acide gras noir, puis un acide blanc, beaucoup plus soluble dans l'alcool. L'un et l'autre sont incristallisables. L'acide noir ne perd pas sa couleur en le dissolvant dans l'alcool, et traitant la solution par le charbon animal. Ces deux acides se combinent avec les bases pour former des sels amorphes, qui n'ont pas été examinés. Ces faits, qui rappellent la distillation de l'huile de ricin, montrent que l'huile colorée du beurre de muscade ne contient pas d'oléate lipylique, et qu'elle mériterait des recherches plus détaillées. Le beurre de muscade n'est employé qu'en médecine, et presque toujours à l'extérieur.

On l'imite très-souvent en faisant digérer de la graisse animale fondue avec des noix muscades en poudre, colorant la graisse avec un peu de rocou et l'exprimant. Mais cette fraude est facile à découvrir; car un pareil mélange ne se dissout pas dans 4 fois son poids d'alcool bouillant.

Les noix muscades sont entourées d'un tissu particulier ou arille, appelé *macis*. Ce tissu renferme, outre une huile essentielle que l'on peut en extraire par la distillation avec l'eau, deux huiles grasses particulièrement très-remarquables, dont l'une peut être extraite par l'alcool. En évaporant la dissolution, l'huile reste; elle est rouge. L'autre huile, insoluble dans l'alcool, peut être extraite par l'éther, ou bien exprimée; elle est jaune. Ces deux huiles ont une odeur de muscade, qui ne disparaît pas totalement par la distillation.

L'*huile rouge* est soluble en toutes proportions dans l'éther et dans l'alcool; l'*huile jaune*, au contraire, ne l'est que dans l'éther; l'alcool même bouillant ne la dissout pas. Ces deux huiles se trouvent à peu près dans la même proportion dans le macis. Si on les saponifie avec de la potasse caustique, il s'en sépare, d'après *Bollart*, une huile non saponifiable, qui vient nager à la surface du savon.

Ces expériences de *Bollart* furent faites à une époque où la théorie sur la composition des huiles était encore à son berceau. On ne comprenait pas alors quelle importance il y aurait à étudier de plus près les produits de la saponification. Aussi ne fit-on pas de recherches sur les acides gras pris par la potasse; on ne s'occupa que de la matière cristalline qui s'était substituée à la glycérine, et qui était probablement le produit d'une base particulière, semblable à celle qui se forme pendant la saponification du blanc de baleine et de la cire. Il y aurait donc un grand intérêt à reprendre ces recherches au point de vue de la science actuelle.

Le corps gras séparé est plus léger que l'eau; après le refroidissement il est incolore, cristallin, très-fusible, insipide et inodore. A une température de + 316°, il distille sans s'altérer beaucoup. L'alcool bouillant le dissout, et par le refroidissement de la liqueur il se précipite. L'éther le dissout facilement. L'acide nitrique le colore en jaune, avec dégagement de gaz oxyde nitrique; après quoi il se saponifie facilement. Tout cela s'accorde avec ce que nous apprendrons relativement aux produits de transformations des

bases contenues dans le blanc de baleine et dans la cire; et l'on peut prévoir que les huiles grasses de macis renferment une base particulière, et qu'elles n'appartiennent pas conséquemment aux combinaisons d'oxyde lipylique. Nous pourrions appeler *macine* le corps provenant de la saponification de ces huiles grasses, et réserver à la base hypothétique le nom d'*oxyde macylique*. Ces huiles donnent environ la moitié de leur poids de macine.

Cire d'ocuba ou de *bicuiba*. On trouve sous ce nom, dans la Guyane française, une matière grasse cireuse, extraite des fruits de diverses espèces de *myristica*, telles que *m. ocuba*, *m. bicuhyba*, *m. sebifera* et *m. officinalis*. Cette matière est jaune clair, fusible à + 36°,5, et composée, d'après *Lewy*, de 74,1 à 74,4 de carbone, 11,1 à 11,3 d'hydrogène, et 14,5 à 14,6 d'oxygène. On n'a pas essayé de la saponifier.

L'*huile de laurier* s'extrait par expression des baies fraîches du laurier (fruits du *laurus nobilis*). Cette huile est verte, d'une consistance butyreuse et légèrement grenue. Elle contient en mélange une huile volatile qui lui donne une odeur particulière, désagréable. Elle entre en fusion à la chaleur de la main. L'alcool en extrait l'huile volatile et la couleur verte, et laisse une huile incolore semblable au suif; c'est du laurostéarate lipylique. L'huile de laurier n'est employée qu'en médecine, à l'extérieur; on l'imite quelquefois en faisant fondre de la graisse animale, ordinairement du beurre, avec des baies de laurier, en y ajoutant une certaine quantité d'une autre graisse colorée en vert par la fusion avec des feuilles de sabine, et mêlée avec un peu d'huile volatile de *melissa calamintha*. On reconnaît cette fraude en ce que l'huile imitée n'est pas grenue, et en ce que son poids est peu diminué par un traitement avec 5 à 6 fois son poids d'alcool froid.

Graisse ou cire de myrica. On l'obtient par l'expression du *myrica cerifera*, et peut-être de quelques autres espèces du même genre. La cire de myrica est d'abord verdâtre, à cause de la chlorophylle qu'elle tient en dissolution; mais en la faisant bouillir dans l'eau, elle se décolore en partie, et par l'exposition au soleil elle blanchit tout à fait. A froid elle est si dure, qu'on peut la réduire en poudre; suivant *Chevreul*, elle entre en fusion à + 49°, et son poids spécifique est de 1,015. Elle renferme des traces d'une huile volatile, qui lui communique une odeur de girofle. Par la distillation sèche, elle donne des huiles volatiles acrolifères, et un

acide gras qui passe, et d'où l'on peut, à l'aide de l'eau bouillante, extraire de l'acide pyroléique. Par l'alcool froid on retire l'oléine de la cire de myrica. L'alcool bouillant la dissout en petite quantité, et la solution dépose, par le refroidissement, de la stéarine. L'alcool froid n'en dissout qu'une petite quantité ; mais il ne faut que 4 grains d'alcool bouillant pour la dissoudre : par le refroidissement, il se dépose de la stéarine en paillettes incolores, tandis que la solution d'oléine reste colorée en vert par de la cire de myrica blanchie. La cire de myrica est facile à saponifier. *Chevreul* y signale la présence des acides stéarique, margarique et oléique ; mais les deux acides gras solides mériteraient de nouvelles recherches. *Lewy* en a séparé la stéarine, et l'a trouvée composée de 74,23 pour cent de carbone, 12,03 hydrogène, et 13,70 oxygène. Ce résultat direct, qui se rapproche beaucoup de la cocostéarine, donne trop peu de carbone pour le stéarate ou margarate lipylique.

Savons (1).

Nous désignons par ce nom les combinaisons des huiles grasses avec la potasse et la soude, que l'on emploie généralement dans le blanchissage. Il en existe de deux sortes, savoir, du savon dur et du savon gras, qui, à la température ordinaire, est mou et butyreux. Le savon le plus mou serait celui qui ne contiendrait que de l'oléate potassique, et le plus dur, celui qui serait formé de stéarate sodique seulement. La potasse donne en général des combinaisons plus molles que la soude, et les huiles siccatives fournissent du savon plus mou que celles qui se figent facilement.

En général, le savon qu'on rencontre dans le commerce appartient à une des deux espèces suivantes, savoir, à l'espèce des savons verts ou mous, ou à celle des savons blancs et durs.

1. Le *savon vert* est ainsi appelé pour le distinguer du savon noir, que l'on prépare avec de l'alcali et des déchets de matières grasses animales. On prépare le savon vert en saponifiant l'huile

(1) Voyez : *Recherches chimiques sur plusieurs corps gras, et particulièrement sur leurs combinaisons avec les alcalis.* (Annales de chimie, t. XXXVIII, p. 225, t. XCIV, p. 80, 113, 225, t. XCV, p. 5. Nouvelle série, t. II, p. 339, t. VII, 155, 275.)

(*Note du traducteur.*)

de chènevis et le suif par la potasse caustique. L'huile de chènevis contient, comme toutes les huiles siccatives, peu de stéarine, et donne, par conséquent, principalement de l'oléate potassique; c'est pour cela qu'on y ajoute du suif, qui fournit surtout du margarate et du stéarate potassiques. Pour la saponification en grand, on caustifie l'alcali en éteignant de la chaux dans l'eau, mêlant l'hydrate ainsi obtenu avec de la potasse ordinaire, mais sans y ajouter de l'eau, et conservant le mélange pendant trois semaines dans un endroit sec. Pendant ce temps, l'alcali devient caustique; on introduit la masse dans de grandes cuves, dont le fond est garni de paille et muni d'un robinet; on verse dessus de l'eau, et on soutire celle-ci à l'état de lessive caustique concentrée. En versant une nouvelle quantité d'eau sur le résidu, on obtient une lessive moins forte; une partie des sels étrangers reste avec la chaux. Si, au lieu d'opérer comme nous venons de le dire, on dissout la potasse dans l'eau, et qu'on la caustifie par l'ébullition avec de la chaux, opération difficile à exécuter en grand, tous les sels solubles contenus dans le carbonate alcalin entrent dans le savon et s'y déposent. Il faudrait donc les faire cristalliser avant de caustifier la lessive. En Allemagne, la lessive se prépare ordinairement avec de bonnes cendres de bois; on en fait un tas dans lequel on ménage une cavité pour y éteindre la chaux, après quoi on mêle bien le tout. On introduit ce mélange dans une espèce d'appareil à filtrer, où on le tasse légèrement; ensuite on verse dessus de l'eau, et on soutire la lessive au bout de quelques heures. L'huile et le suif sont d'abord bouillis avec une lessive un peu faible, à laquelle on ajoute ensuite de la lessive plus forte pour achever la saturation. La force alcaline de la lessive est connue par son degré de densité. On fait ensuite bouillir le savon jusqu'à ce qu'il ait la consistance nécessaire. Quelquefois on y ajoute de l'indigo broyé avec de la potasse caustique, pour faire tourner au vert la couleur brune jaunâtre du savon. Cette addition ne se fait que pour contenter les acheteurs, car elle n'influe en aucune manière sur les qualités du savon. Au bout de quelques semaines, il se dépose dans le savon une foule de grains blancs plus ou moins grands, qui sont une espèce de cristallisation imparfaite de stéarate et de margarate potassiques. On regarde cette matière grenue comme une preuve de la bonté du savon, et on l'imite ordinairement en ajoutant au savon de l'amidon. La formation de ces grains dépend

entièrement de la bonne qualité et de la quantité du suif employé. Quand on en emploie trop, le savon devient dur en hiver; avec trop peu de suif, il devient mucilagineux, se réduit, pendant l'usage, en grumeaux qui sont souvent perdus, parce qu'ils se dissolvent lentement; en sorte qu'il faut une plus grande quantité d'un pareil savon, que d'un savon de bonne qualité.

Outre ses principes constituants essentiels, le savon vert contient la glycérine produite par la saponification, tous les sels provenant de la potasse qui ont été dissous pendant le lessivage de la masse alcaline, une certaine quantité de carbonate potassique qui a échappé à la caustification, ou s'est formée au contact de l'air; enfin, on y trouve ordinairement un léger excès d'alcali. Le savon mou se dissout facilement dans l'eau; la dissolution mousse fortement quand on l'agite, en sorte qu'on peut s'en servir pour faire des bulles de savon quand elle est assez concentrée. Ce savon ne se dissout pas dans une lessive de potasse concentrée jusqu'à un certain point; il s'y convertit en grumeaux. On peut employer ce moyen pour purifier un savon qui, par suite d'une préparation vicieuse, contient trop de sels ou trop d'alcali caustique ou carbonaté. On enlève la masse de savon, on la laisse égoutter, puis on la refond avec un peu d'eau, pour donner au savon la consistance convenable. Le savon mou se dissout complétement dans de l'alcool, qui laisse des sels étrangers. *Thenard* a trouvé que le savon vert, séparé des sels étrangers, se composait de 9,5 parties de potasse, 44,0 d'acide gras, et 46,5 d'eau.

2. Le *savon dur* se prépare dans les pays méridionaux à l'aide de l'huile d'olive et de la soude; en Allemagne et dans le Nord, on remplace ordinairement l'huile par de la graisse animale. Dans quelques localités on prend immédiatement de la soude caustique, que l'on emploie d'abord à l'état de lessive faible, puis à l'état de lessive plus forte, pour saponifier l'huile à l'aide de l'ébullition. Plus ordinairement on prépare d'abord du savon de potasse, puis on transforme celui-ci en savon dur, en le décomposant par le sel marin en poudre fine, opération dans laquelle on obtient du chlorure potassique, outre le savon de soude qui se sépare de l'eau mère, et vient nager à la surface. On coule le savon dans des moules, où il se solidifie et sèche, après quoi on le partage, à l'aide d'un grand couteau, pour le diviser ensuite, au moyen d'un fil métallique, en morceaux plus petits. Le savon de bonne qua-

lité est blanc, tirant un peu sur le jaune. Il a une odeur particulière qui n'est pas désagréable, une saveur légèrement alcaline, qui n'est ni âcre ni salée. En tranches minces, il est translucide; son poids est peu supérieur à celui de l'eau; il est sec au toucher, mais ni gras ni glissant; il ne s'humecte pas à l'air, mais se dessèche de plus en plus sans se couvrir de sel effleuri, et se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et sans laisser de substances étrangères. Les dissolutions fortement étendues donnent des précipités de surmargarate et de surstéarate sodiques. Le savon mou et le savon dur sont insolubles dans les dissolutions salines saturées; et en ajoutant des sels potassiques à la dissolution du savon mou, ou des sels potassiques ou sodiques à la dissolution du savon dur, le savon est précipité. Si la dissolution renferme peu de savon, le précipité consiste principalement en sursels à acides gras, qui se fondent dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre. Lorsqu'au contraire les dissolutions sont concentrées jusqu'à un certain point, les deux espèces de savon se séparent sans se décomposer.

On rencontre dans le commerce plusieurs espèces de savon dur; savoir : *a.* du savon blanc, du savon d'Espagne, ou du savon français, espèces préparées avec de l'huile d'olive et de la soude. Les fabricants français ajoutent ordinairement $\frac{1}{5}$ d'huile d'œillette ou d'huile de navette à l'huile d'olive, pour empêcher que le savon ne se dessèche trop et ne se réduise en petits morceaux, lorsque les détaillants le coupent. *b.* Savon marbré, appelé aussi savon de Venise : il est préparé avec les mêmes ingrédients, mais il renferme du fer qui s'y trouve dès l'origine (à l'état de sulfure, dissous dans la soude caustique, à laquelle il communique une teinte verdâtre), ou que l'on y ajoute à l'état de sulfate. Pendant la solidification du savon, la matière colorante se sépare sous forme de veines, qui produisent la marbrure; mais, pour obtenir ce résultat, il est nécessaire que le savon ait une certaine consistance au moment où on le coule : s'il est trop épais, la masse reste uniformément colorée; s'il est trop fluide, la matière colorante tombe au fond. *c.* Savon dit russe, qui est également blanc, et que l'on prépare avec du suif et de la potasse. Comme il se fait avec de la graisse animale, je ne le citerais pas dans ce moment, s'il n'était, comme tous les composés de ce genre, un mélange de sels formés par la combinaison des mêmes acides gras avec la potasse ou la

soude. *d.* Savon transparent, préparé en saponifiant de la graisse de rognons par la soude exempte de sels étrangers, desséchant le savon ainsi obtenu, le dissolvant dans l'alcool, filtrant et évaporant la dissolution, et la coulant dans des moules dès qu'elle a atteint un certain degré de concentration. Ce savon est jaune ou jaune brunâtre, et conserve sa transparence après la dessiccation. *e.* Le savon de cocos, préparé avec une certaine quantité de graisse de mouton et de soude, est de tous les savons durs celui qui est le plus avantageux pour se laver les mains et se raser. *f.* Le savon de palmes se prépare avec l'huile de palmier et la soude. Il est jaune, et doué d'une odeur de violette très-agréable.

Je passe ici sous silence une foule d'autres savons qui ne sont, pour ainsi dire, que des produits de luxe, obtenus d'après des méthodes très-variables; tels sont le savon en poudre, le savon en gâteaux transparents, préparés par l'évaporation des solutions alcooliques exemptes de sel marin et parfumées de différentes manières. Cependant, je mentionnerai encore une espèce de savon employé depuis quelque temps pour le lavage sur mer à bord des navires : c'est le savon siliceux, mélange de savon et de silicate alcalin. Pour l'obtenir, on dissout du quartz grossièrement pilé dans une lessive concentrée de soude caustique, maintenue à + 100° sous une forte pression dans une chaudière : la lessive acquiert par là la propriété de dissoudre en peu de temps des fragments de quartz de la grosseur d'une noix. La solution ainsi obtenue renferme un excès, préalablement déterminé, de soude, qu'on sature par la saponification avec de la graisse. C'est ainsi qu'on obtient un savon dur.

Le savon d'huile a été analysé par plusieurs chimistes; voici les résultats de leurs analyses :

	Savon de Marseille (1).	Savon franc ordinaire (2).	Savon en table (3).	Savon marbré (3).
Soude.....	10,24	8,56	4,6	6
Acide oléique....	59,20	60,94	50,2	64
Acide stéarique..	9,20			
Eau.....	21,36	30,50	45,2	30

(1) Braconnot.
(2) Pelletier.
(3) Thenard.

Le savon est employé au blanchissage, au foulage du drap, en médecine et en pharmacie. Le savon mou est plus propre au lavage que le savon dur, parce qu'il contient ordinairement un peu plus d'alcali. On s'en sert pour laver le linge grossier, et dans le foulage du drap. Le savon dur, au contraire, est employé pour laver le linge fin, les tissus de coton et de soie. Dans le lavage, le savon agit de deux manières. 1° Il forme une dissolution émulsive avec les corps gras qui se trouvent sur l'étoffe, et qui se dissolvent ainsi dans l'eau de savon. 2° En vertu de la facilité avec laquelle les sels dissous, qui constituent le savon, abandonnent leur alcali, qui, mis en liberté, réagit sur les impuretés qui salissent l'étoffe, ces impuretés s'unissent avec l'alcali pour donner naissance à des combinaisons qui se dissolvent ou cessent d'adhérer à l'étoffe; en même temps une quantité de savon proportionnelle à la quantité d'alcali devenue libre, passe à l'état de bi ou de quadrioléates et margarates. Dans ce dernier cas, les acides gras ne contribuent en aucune manière au lavage, parce qu'ils se séparent; c'est l'alcali seul qui agit. On pourrait donc dire que les alcalis sont dans le lavage d'un emploi plus économique que le savon; mais, à l'état de carbonates, ils dissolvent moins bien les impuretés, parce qu'à la température ordinaire le dégagement de l'acide carbonique s'opère moins facilement que la décomposition de l'oléate neutre. Si, au contraire, on emploie de la potasse caustique, celle-ci réagit sur le linge même, qui en est détruit, ou du moins fortement attaqué par le lavage réitéré avec une lessive caustique étendue. A une température très-élevée, par exemple dans de l'eau chauffée par la vapeur, le carbonate potassique produit les mêmes effets que le savon, parce que l'acide carbonique est alors chassé. C'est là-dessus qu'est fondée la méthode de blanchissage proposée par *Chaptal*, et qui consiste à exposer le linge préalablement trempé dans une lessive faible de carbonate sodique, pendant quelques heures, aux vapeurs de l'eau bouillante. Comme, dans le lavage avec du savon, la dissolution des impuretés est basée sur une réaction accompagnée de précipitation de suroléate potassique, il faut nécessairement enlever ce sel mucilagineux qui s'attache facilement à l'étoffe; à quoi l'on parvient en rinçant l'étoffe lavée pendant longtemps dans l'eau pure. Sans cette précaution, l'étoffe sèche répand une odeur de savon, qui appartient aussi bien aux oléates acides qu'à l'acide libre.

Les eaux qui contiennent en dissolution du bicarbonate alcalin, ou de la chaux, ou des sulfates, nitrates ou autres sels terreux, telles que les eaux de source et de la mer, ne peuvent être employées au savonnage, parce que les sels insolubles que forment les acides gras avec les terres se précipitent sur l'étoffe et y adhèrent, en sorte qu'il est impossible de les enlever par le rinçage. Mais une eau semblable devient très-propre au savonnage, si l'on en précipite les sels terreux contenus, par exemple dans l'eau de la mer, au moyen d'une petite quantité de carbonate ou d'hydrate alcalin, qu'on y ajoute après y avoir chauffé l'eau jusqu'à l'ébullition; ou qu'on sature l'acide carbonique libre contenu dans l'eau de source; par une petite quantité d'alcali caustique, ou même de lait de chaux. Quant à l'eau de la mer, les sels terreux qu'elle contient décomposent une partie de savon; et le sel marin qui s'y trouve empêche l'eau de dissoudre la quantité de savon nécessaire au blanchissage.

A bord des navires, où l'on ne fait les lavages qu'à l'eau de mer, on se sert du savon siliceux, dans lequel tant l'acide nitrique que les acides gras cèdent l'alcali qui dissout les saletés. L'acide silicique, précipité en même temps que les acides gras à l'état de sels terreux, convertit ces derniers en une masse pulvérulente, non visqueuse, qu'on entraîne facilement par le lavage où l'eau n'agit que mécaniquement.

3. *Savon d'oxyde plombique* et *savons insolubles*. Le savon d'oxyde plombique est appelé communément emplâtre diapalme (*emplastrum oxydi plumbici*). On le prépare en faisant bouillir cinq parties d'oxyde plombique, réduit en poudre fine par la levigation, avec neuf parties d'huile d'olive et avec de l'eau. L'huile se saponifie complétement, tandis que la glycérine se dissout dans l'eau. On ne doit jamais laisser l'eau s'évaporer complétement, et il faut ajouter à la masse une nouvelle quantité d'eau bouillante, dès que celle mise précédemment a beaucoup diminué; et cela dans le but de modérer la chaleur, et de fournir à l'oxyde lipylique l'eau nécessaire pour se changer en glycérine. Si elle était totalement vaporisée, il serait nécessaire de refroidir le vase avant d'y verser une nouvelle portion d'eau, parce que la masse aurait pu devenir assez chaude pour s'élever par-dessus les bords du vase, ou pour que l'eau, volatilisée avec explosion, l'emportât hors du vase. Dès que la saponification est complète,

ce qui se reconnaît facilement à ce qu'une petite portion de la masse versée dans l'eau paraît homogène et se laisse pétrir sans s'attacher aux doigts, on laisse refroidir la masse et on décante la dissolution de glycérine. L'eau employée dans la préparation de l'emplâtre agit de deux manières. Premièrement, en se vaporisant, elle sert à modérer la température et à empêcher que la masse ne soit altérée par le feu ; et, en second lieu, c'est par son intermède que l'oxyde se combine avec les acides gras ; car nous avons déjà vu que, sans la présence de l'eau, les acides gras, même tout formés, ne se combinent, par la fusion, qu'avec la quantité d'oxyde plombique nécessaire pour donner naissance à un sel neutre. Néanmoins il est possible d'obtenir de l'emplâtre diapalme sans addition d'eau; mais alors l'huile fournit, suivant *Gusserow*, des produits un peu différents, et ne donne point de glycérine : il se forme de l'acide acétique, par le moyen duquel la combinaison basique prend naissance. Pour préparer cette combinaison sans faire usage d'eau, il faut, aussitôt que l'huile est sur le point de bouillir, y ajouter l'oxyde peu à peu et par petites portions, en remuant sans cesse le mélange. On assure qu'on obtient ainsi un produit plus blanc ; mais si l'on ne prend pas les plus grandes précautions, la masse se trouve plus ou moins brûlée. Le savon d'oxyde plombique est d'un blanc gris jaunâtre, et cassant à froid ; il se ramollit par l'action de la chaleur, devient gluant à une température plus élevée, et finit par se fondre en une masse opaque. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. L'huile de lin fournit un emplâtre encore plus fusible, et plus mou que celui obtenu à l'aide de l'huile d'olive. L'emplâtre d'oxyde plombique doit être regardé comme un sel triplombique, c'est-à-dire comme un sel dans lequel les acides gras sont combinés avec trois fois autant de base que dans les sels neutres. La combinaison neutre s'obtient en précipitant une solution d'acétate plombique par une solution de savon dur ; elle est blanche, visqueuse, gluante à chaud ; par la fusion elle devient transparente.

L'emplâtre d'oxyde plombique sert de base à un grand nombre d'emplâtres composés, dans lesquels il se trouve mêlé avec les médicaments que l'on veut appliquer sur la peau.

Les *savons* de *baryte*, de *strontiane* et de *chaux* se précipitent lorsqu'on mêle une dissolution bouillante d'un sel ayant pour base

une de ces terres avec une dissolution de savon ordinaire. Le précipité est blanc, répand une odeur de savon, fond difficilement, et ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'alcool.

Le *savon de magnésie* s'obtient comme les précédents. Il est blanc et lisse, entre en fusion à une douce chaleur, et devient, en se refroidissant, transparent, jaune pâle et cassant. L'alcool et les huiles grasses le dissolvent.

Savon d'alumine. Il est sous forme d'un précipité blanc, qui est mou et flexible après la dessiccation. Par l'action de la chaleur, il se fond en une masse transparente jaune. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et les huiles.

Savon d'oxyde manganeux. C'est un précipité blanc, qui devient rouge brun à l'air, et se dessèche en une masse cassante, qui prend par fusion la même couleur que sous l'influence de l'air. D'après *Scheele*, on obtient une espèce d'emplâtre, en faisant bouillir quatre parties d'huile d'olive avec une partie de suroxyde de manganèse natif.

Savon d'oxyde zincique. Il prend naissance quand on fait bouillir de l'oxyde zincique avec de l'huile et de l'eau. A la température de + 100° il est presque liquide. Obtenu par voie de précipitation, il est d'un blanc jaunâtre et se dessèche en une masse cassante.

Savon d'oxyde ferrique. Il se présente sous forme d'un précipité blanc, lorsqu'on a fait usage d'un sel ferreux; mais il ne tarde pas à passer au vert, puis au rouge brun. Il est visqueux, très-fusible, facile à dissoudre dans les huiles grasses et dans l'huile de térébenthine.

Le savon d'*oxyde cobaltique* est d'un gris plombé sale, insoluble, et il noircit par la dessiccation.

Savon d'oxyde cuivrique. Il se précipite lorsqu'on mêle du sulfate cuivrique avec une solution de savon. Il est vert et cassant après la dessiccation; il est légèrement soluble dans l'alcool, mais se dissout mieux dans l'éther et dans les huiles grasses. *Thenard* et *d'Arcet* ont proposé d'employer ce savon. Pour le préparer, ils se procurent du savon fait avec de la soude caustique et de l'huile de lin, et ils précipitent ce savon par une dissolution mixte de 4 parties de sulfate cuivrique, et de 1 partie de sulfate ferrique; ils lavent le précipité, ils le sèchent, ils en dissolvent 16 parties dans 30 parties de vernis l'huile de lin (obtenu en faisan

bouillir 4 parties d'huile avec une partie de litharge en poudre fine), auquel ils ajoutent en même temps 10 parties de cire. On imbibe avec ce mélange fondu des objets de gypse préalablement chauffés jusqu'à + 80 à 90°, et que l'on entretient à cette température jusqu'à ce que la masse soit absorbée. Ces objets sont alors bronzés, surtout si les parties saillantes ont été préalablement frottées avec un peu d'or musif ou d'or en feuilles, et dans cet état ils supportent sans le moindre préjudice l'influence de l'air et de l'eau.

Le *savon* ou *emplâtre d'oxyde bismuthique* s'obtient comme celui d'oxyde plombique.

Savon ou *emplâtre d'oxyde mercurique.* On assure qu'on obtient ce savon quand on fait bouillir de l'oxyde mercurique avec de l'huile et de l'eau; mais il est probable qu'il contient dans ce cas de l'oxyde mercureux. Précipité d'une dissolution de chlorure mercurique, il se présente sous forme d'un savon blanc, lisse, difficile à sécher, qui se fond par l'action de la chaleur, et devient gris à la lumière.

Le *savon d'oxyde argentique* est un précipité blanc, qui devient rouge à l'air et noircit par la fusion, probablement parce que, dans ce dernier cas, le métal est partiellement réduit.

Le *savon d'oxyde aurique* est un précipité blanc et glissant, qui ne tarde pas à devenir d'un pourpre foncé.

2. Oxyde cétylique et ses combinaisons.

Dans plusieurs espèces de cétacés, particulièrement dans les os du crâne des *physeter macrocephalus*, *ph. tursio*, *ph. microps* et *ph. orthodox*, *delphinus edentulus*, on trouve une matière grasse si riche en stéarine, qu'elle y cristallise dans l'élaïne, après la mort de l'animal. Cette matière cristalline, on la rencontre dans le commerce sous le nom de *blanc de baleine* ou *sperma ceti.* Le blanc de baleine se sépare par le refroidissement de l'huile qu'on retire des cavités des os du crâne des cétacés. On passe l'huile, on exprime la graisse cristalline qui reste, on la traite par une faible lessive de potasse caustique, pour dissoudre l'huile qui y est restée adhérente; on la lave avec de l'eau, et on la fond dans l'eau bouillante. Le blanc de baleine se trouve dans le commerce sous la forme de pains blancs, demi-transparents, cassants, à cassure cris-

talline et lamelleuse. Il n'est pas toujours également pur d'élaïne; on l'en débarrasse en le traitant à plusieurs reprises par une lessive potassique à + 50° ou + 60°; puis on le lave à l'eau et on le fait cristalliser dans l'alcool.

Chevreul étudia le premier la nature de cette graisse, et il trouva que si on la fait digérer pendant plusieurs jours, entre 90° et + 100°, avec une lessive potassique et concentrée, elle finit, au bout de plusieurs jours, par se convertir en un savon. Ce savon se trouble, et ce que l'on en sépare par les acides pèse, après la dessiccation, plus que le blanc de baleine employé : dans la liqueur, il ne reste pas trace de glycérine, on n'y trouve qu'une petite quantité d'un corps jaune. C'est que cette matière grasse (stéarine) contient des acides gras en combinaison avec une autre base que l'oxyde lipylique, et cette base produit, par la saponification, un corps gras, solide, qui se dissout en partie dans le savon et y reste en partie en suspension : il est précipité en même temps que les acides gras, quand on sature l'alcali par un acide puissant. *Chevreul* appela le corps gras solide *éthal*, et prit les acides qui s'y trouvent pour des acides margarique et oléique.

Dumas et *Péligot* firent ensuite voir que l'éthal n'est pas cette matière avec laquelle les acides gras du blanc de baleine se trouvent en combinaison, mais que c'est un produit de transformation, résultant de ce que la véritable base s'unit à 1 atome d'eau pour former de l'éthal. D'un autre côté, *Smith* montra que ce que *Chevreul* avait pris pour des acides margarique et oléique sont des acides différents, bien qu'ils leur ressemblent.

ACIDES DU BLANC DE BALEINE.

L'*acide cétique* est le principal acide du blanc de baleine; on l'avait d'abord confondu avec l'acide margarique. Il fut découvert et analysé par *Lawrence Smith*, qui lui donna le nom d'*acide éthalique*, parce que *Dumas* et *Stass* avaient montré qu'on obtient un acide de mêmes propriétés et de même composition, en faisant fondre l'éthal avec l'hydrate potassique, acide auquel *Dumas* donne le nom d'*acide éthalique*. Mais je crois devoir changer ce nom en celui d'*acide cétique*, de *cétine* (dérivé du latin *cete*, baleine), comme *Chevreul* appela la partie solide de la graisse de baleine.

Pour obtenir l'acide cétique pur, il faut dissoudre le blanc de

baleine à plusieurs reprises dans de l'alcool bouillant : la cétine se dépose par le refroidissement, en laissant chaque fois dans la liqueur un mélange de cétine et d'élaïne. Lorsque la partie soluble dans l'alcool, et qui reste après l'évaporation de ce véhicule, a le même degré de solidification que la partie qui cristallise par le refroissement, c'est un indice qu'elle est tout à fait pure d'élaïne. La cétine se saponifie très-difficilement : en la mêlant avec de l'hydrate potassique, dissolvant le mélange dans 2 parties d'eau, et le maintenant dans un flacon fermé, à une température qui varie entre + 50° et + 90°, il se passe une semaine avant que la saponification soit complétement achevée. Ce résultat s'obtient dans beaucoup moins de temps quand on mêle intimement 2 parties de cétine en poudre et 1 partie d'hydrate cristallisé, et qu'on chauffe le mélange jusqu'à + 109°, en l'agitant continuellement. La masse finit par devenir tout à fait solide, sans que cependant toute la cétine soit saponifiée. C'est pourquoi *Chevreul* et *Smith* prescrivent de dissoudre la masse dans l'eau bouillante, et de la décomposer par l'acide chlorhydrique. On fond le précipité ainsi obtenu, on le lave, on le dessèche, et on le traite, comme précédemment, par la moitié de son poids d'hydrate potassique. Cependant ce détour ne paraît pas être très-avantageux, car la fusion réitérée par la potasse a pour effet de ramener la masse au même état où elle était avant la première fusion, l'acide cétique libre étant saturé par une partie de la potasse employée. Il vaut donc mieux, dans cette opération, employer tout d'un coup le même poids d'hydrate potassique. On dissout la masse dans l'eau, et on traite la solution, qui est trouble, par du chlorure calcique : il se précipite du cétate calcique mêlé d'éthal. On lave le précipité, on le dessèche et on le pulvérise. On en retire l'éthal, en épuisant le précipité d'abord par de l'alcool chaud de 0,820 densité, puis par de l'éther ; mais il vaut mieux employer immédiatement l'éther, car celui-ci ne dissout pas, comme l'alcool, un peu de cétate calcique ; on continue l'emploi de l'éther jusqu'à ce qu'il ne dissolve plus rien.

Le sel calcique, on le décompose ensuite par de l'acide chlorhydrique étendu : l'acide gras se sépare, fond par la chaleur, et vient se ramasser à la surface du liquide. On le livre à l'eau bouillante pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique et du chlorure calcique ; puis on le dissout dans une solution faible, mais chaude, de

carbonate sodique en excès, on évapore la liqueur presque à siccité, et on traite le résidu par de l'alcool chaud de 0,820 poids spécifique, où l'excès de carbonate sodique reste non dissous. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux de cétate sodique. L'eau mère en donne encore un peu par l'évaporation, et il reste à la fin une liqueur contenant du cétate sodique et le sel sodique d'un acide gras liquide, qu'on ne peut pas séparer sûrement l'un de l'autre. Les cristaux de cétate sodique, on les purifie en les faisant cristalliser dans l'alcool. On les dissout ensuite dans l'eau bouillante, et on y ajoute de l'acide chlorhydrique en faible excès : l'acide cétique qui se sépare fond, et vient surnager à la surface de la liqueur. On enlève par le lavage l'acide chlorhydrique et le sel marin.

L'acide cétique ainsi préparé présente l'aspect d'un gâteau blanc, à cassure cristalline, insipide, inodore, rougissant le papier de tournesol, fondant à + 56°, et se solidifiant à + 55° en groupes rayonnés d'aiguilles blanches et demi-transparentes, d'un éclat cireux. Chauffé à une température dont le degré n'a pas encore été déterminé, il entre en ébullition, et distille intact, sans résidu. Il est insoluble dans l'eau, et à + 50° il se dissout, en toutes proportions, dans l'alcool de 0,820, où il cristallise, par le refroidissement, en fines aiguilles formant des cristallisations en fougères ou en choux-fleurs. La solution refroidie renferme à peine des traces d'acide cétique, qu'on peut, pour cela, laver à l'alcool froid pour le débarrasser de l'acide liquide, sans la purification préalable de la cétine et du sel sodique. Il est beaucoup plus soluble dans l'éther que dans l'alcool : on l'obtient difficilement cristallisé dans l'éther.

D'après les analyses concordantes de *Dumas* et *Lawrence Smith*, l'acide cétique se compose de :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*	
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.
Carbone....	32	77,776	32	75,045
Hydrogène..	62	12,517	64	12,467
Oxygène...	3	9,707	4	12,488

Poids atomique, = 3090,72. Formule : $C^{32} H^{62} O^{3} = \overline{C}et$. L'acide hydraté est $= \overline{H} + \overline{C}et$; il a pour poids atomique 3203,20, et ren-

ferme 3,512 pour cent d'eau. Ces nombres sont exactement ceux de l'acide palmistéarique. L'isomérie de ces deux acides, découverts presque à la même époque, passa inaperçue; on n'entreprit donc pas des recherches pour comparer leurs propriétés entre elles. Cependant, d'après ce que nous en avons dit plus haut, ces deux acides ne paraissent pas être isomères. L'acide palmistéarique, par exemple, cristallise en lamelles semblables aux cristaux de l'acide margarique, mais non en aiguilles, et après la fusion se solidifie à + 60°, tandis que l'acide cétique se solidifie à + 55°.

Les *cétates* ressemblent en général aux sels des acides gras. Les cétates alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, et supportent une température de + 250° sans se décomposer; mais au-dessus de cette température ils se charbonnent. Fortement étendus d'eau, ils déposent des paillettes nacrées de bicétates. Les sels terreux et métalliques sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool concentré, et solubles dans l'éther.

Cétate potassique, $\dot{K}\,\overline{C}et$. Obtenu en saturant l'acide cétique par du carbonate potassique en faible excès, et dissous, après sa dessiccation, dans de l'alcool concentré bouillant, il se dépose en paillettes nacrées, anhydres. Il se dissout dans une petite quantité d'eau, et une plus grande quantité d'eau le décompose, comme nous venons de l'indiquer.

Cétate sodique, $\dot{N}a\,\overline{C}et$. Il se dissout dans l'alcool, et, après sa dissolution dans l'eau, il reste à l'état amorphe.

Les sels *barytique*, *calcique*, *magnésique*, *zincique*, *ferreux*, *stanneux*, *plombique* et *mercureux* sont des précipités blancs. Le *sel cobaltique* est rouge, le *sel ferrique* jaune, et le *sel cuivrique* vert pâle.

Cétate argentique, $\dot{A}g\,\overline{C}et$. Obtenu par voie de double décomposition, c'est un précipité blanc, floconneux et anhydre. Il est insoluble dans l'eau chaude, et s'altère facilement à la lumière.

Nous donnerons à l'acide liquide du blanc de baleine le nom d'*acide cétinélaïque*. Il existe dans la graisse fluide que l'alcool extrait du blanc de baleine, mais en si petite quantité, que *Chevreul* et *Smith* n'espéraient pas en pouvoir faire une étude approfondie.

Au rapport de *Chevreul*, l'alcool où, après la dissolution du blanc de baleine, la cétine a cristallisé, laisse, par l'évaporation à

chaud, une huile qui commence à + 32° à déposer de la cétine. Après avoir exprimé l'huile à + 20° pour la séparer des cristaux, elle ne dépose plus rien à + 18°. Cette huile est jaunâtre, et a une odeur faible, quoique sensible, du blanc de baleine, tel qu'on le rencontre dans le commerce. Elle se saponifie aussi difficilement que la cétine, et se partage alors en un corps qui a les propriétés de l'éthal, et en un acide gras liquide qui renferme l'acide cétique en mélange. *L. Smith* soumit cette huile à la distillation sèche, et, en traitant le produit de la distillation par de l'eau bouillante, il n'en retira point d'acide pyroléique; ce n'est donc pas de l'acide oléique, dont elle se distingue d'ailleurs en ce que ses sels barytique et plombique sont tout à fait insolubles dans l'éther. Tant *Chevreul* que *L. Smith* ne purent découvrir d'acide gras volatil dans le blanc de baleine.

Il serait important de reprendre l'étude de l'acide cétinélaïque. L'huile de blanc de baleine, d'où le blanc de baleine s'est déposé, renferme, d'après *Chevreul*, de l'oxyde lipylique en combinaison avec les acides margarique et oléique; mais il faudrait s'assurer si ces acides ne sont pas plutôt des acides cétique et cétinélaïque; on pourrait alors se procurer ce dernier acide en quantité suffisante pour en faire une étude approfondie.

Oxyde cétylique.

Nous donnons le nom d'oxyde cétique (de κῆτος, baleine) à la base non isolable du blanc de baleine, laquelle se transforme, pendant la saponification de ce dernier, en éthal.

D'après les combinaisons cétyliques analysées par *Dumas*, *Péligot*, *L. Smith* et *Stenhouse*, l'oxyde cétylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	32	82,445
Hydrogène.....	66	14,125
Oxygène.....	1	3,430

Poids atomique, = 2915,68. Formule : $C^{32} H^{66} O = \dot{K}t$. Cette composition fait supposer un radical = $C^{32} H^{66}$, que nous appellerons *cétyl*, lors même qu'il y aurait les éléments d'une copule.

Nous apprendrons plus bas à connaître un chlorure cétylique, où l'oxygène a été remplacé par du chlore.

Nous allons d'abord décrire les combinaisons de l'oxyde cétylique avec les acides cétique, cétinélaïque, sulfurique, et avec le sulfide carbonique.

Cétate cétylique, *cétine*, $\dot{K}t\,\overline{C}et$. Il constitue la graisse cristallisable du blanc de baleine, dépouillé de la cétinélaïne au moyen de l'alcool ; fondu, il se solidifie à + 49°, tandis que le blanc de baleine, contenant de l'élaïne, se solidifie à + 44°. Il forme, après le refroidissement, une masse incolore lamelleuse, brillante et demi-transparente. A environ + 360° il entre en ébullition, et on peut le distiller; mais il s'altère, et donne naissance à un produit dont il sera question plus bas. On peut y mettre le feu, et il brûle avec une flamme très-éclairante : il est peu soluble dans l'alcool froid. Cent parties d'alcool anhydre bouillant en dissolvent 15,8, mais l'alcool à 0,834 n'en dissout que 3 parties. La plus grande partie se sépare par le refroidissement, sous la forme de lames cristallines nacrées. Les hydrates alcalins le saponifient difficilement. Il est beaucoup plus soluble dans l'éther que dans l'alcool. Il se dissout aussi jusqu'à un certain degré dans une solution alcaline de margarate potassique. Suivant *Chevreul*, 7 parties de cétine, 12 parties d'acide margarique fusible à + 54°, et 18 parties d'hydrate potassique, chauffées avec 16 parties d'eau, forment un magma gélatineux. En faisant bouillir ce magma avec un peu d'eau pendant une demi-heure, et l'abandonnant au repos pendant une couple de jours, on obtient une masse opaque qui, étendue de 300 parties d'eau et soumise à l'ébullition donne une liqueur trouble qui s'éclaircit par le refroidissement et se maintient limpide entre + 60° et 56°. Mais au-dessous de + 56° elle se trouble, et perd tout à fait sa transparence à + 50°. A + 46°, elle se prend en gelée, et, refroidie, elle se partage, au bout de quelques jours, en une liqueur limpide, et en une masse compacte qui s'y tient en suspension. Cette masse contient une partie de la cétine saponifiée, et, d'après *Chevreul*, la présence d'un savon ordinaire hâte beaucoup la saponification de la cétine.

D'après l'analyse de *L. Smith*, la cétine se compose de:

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone	79,817	64	80,043
Hydrogène	13,400	128	13,298
Oxygène	6,783	4	6,659

Poids atomique : 6006,40, comprenant les éléments réunis de 1 atome d'oxyde cétylique et de 1 atome d'acide cétique.

Cétinélaiate cétylique, *cétinélaïne*. C'est un corps huileux, dont nous avons fait connaître le peu que nous en savons à l'article *Acide cétinélaïque*.

Bisulfate cétylique, *acide cétylosulfurique*. Ce corps a été découvert par *Dumas* et *Péligot*, qui l'appelaient *acide sulfocétenique*. C'est un produit de transformation de l'éthal au moyen de l'acide sulfurique concentré. L'éthal n'est pas attaqué à froid par l'acide sulfurique : il acquiert seulement par là une couleur purpurine, pendant que l'acide jaunit. On n'a pas examiné comment il se comporte avec l'acide sulfurique anhydre. Mais quand on fait fondre l'éthal dans l'acide sulfurique ordinaire, en agitant souvent le mélange à une température un peu inférieure à 100° (à une température plus élevée, la masse noircirait avec dégagement d'acide sulfureux), il se dissout peu à peu, pendant qu'il se produit du bisulfate cétylique ou un acide sulfurique copulé avec l'oxyde cétylique, analogue à l'acide glycérosulfurique, et qui reste en solution dans l'excédant d'acide sulfurique.

Au lieu d'indiquer le moyen de séparer cet acide de l'excès d'acide sulfurique, *Dumas* et *Péligot* se sont bornés à dire que sa difficulté de purification aurait empêché sa découverte, s'ils n'y avaient pas été conduits par une théorie certaine. Ils disent seulement qu'on peut obtenir un *sulfacétinate de potasse* incolore, cristallisé en lamelles ou en paillettes nacrées, et qui, d'après leur analyse, se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	52,87	32	53,347
Hydrogène	9,20	66	9,140
Oxygène	2,23	1	2,219
Acide sulfurique	11,70	1	11,113
Sulfate potassique	24,00	1	24,181

De là $\dot{K}\,\dddot{S} + \dot{K}t\,\dddot{S}$.

Très-probablement les acides phosphorique, tartrique et racémique donnent, comme la glycérine, des acides analogues avec l'éthal; mais ces acides seront alors en combinaison avec l'oxyde cétylique, et non avec l'éthal. Mais c'est là un point qui n'a pas encore été examiné.

Sels doubles du sulfide carbonique avec l'oxyde cétylique. A l'exemple des oxydes éthylique, métylique et amylique, l'oxyde cétylique a la propriété singulière de se combiner, en présence d'un alcali, avec $\overset{\text{II}}{C}$, et de former ainsi, en apparence, un sel double. Nous disons : en apparence ; car, comme nous le ferons voir à l'article *Combinaisons de l'oxyde éthilyque*, un tiers de sulfide carbonique échange son soufre contre de l'oxygène pris tout à la fois à l'alcali et à l'oxyde organique; de là des sulfobases, qui s'unissent aux deux tiers restants du sulfide carbonique. En mêlant le composé alcalin avec des sels terreux ou métalliques, on transporte le sulfide carbonique et l'acide carbonique, ainsi que l'oxyde organique et la sulfobase, sur la terre ou l'oxyde métallique. Dans plusieurs cas (bien que ce phénomène ne soit pas encore connu pour l'oxyde cétylique) on peut, par l'addition d'un hydracide, remplacer la base organique par de l'eau et du sulfide hydrique, de manière qu'on obtient une combinaison qui possède les propriétés d'un acide, susceptible de s'unir aux bases.

Les combinaisons cétyliques correspondantes ont été découvertes et décrites par *de la Provostaye* et *Desains.*

Sulfocarbonate potassico-cétylique, $(\dot{K}\,\ddot{C} + \dot{K}t\,\ddot{C}) + 2\,(\dot{K}\,\overset{\text{II}}{C} + \dot{K}t\,\overset{\text{II}}{C})$. On l'obtient en dissolvant l'éther dans du sulfide carbonique jusqu'à saturation, mêlant la solution limpide, qui se trouble un peu par l'agitation, avec de l'hydrate potassique en poudre fine, et bouchant le flacon. La réaction commence aussitôt, et dure pendant plusieurs heures. Elle est beaucoup plus lente, si l'on ajoute la potasse par petits fragments, dont chacun double de volume en se gonflant. Dès que la combinaison est terminée, le tout se trouve changé en une masse molle, boursouflée. Cette masse est d'un jaune sale, offrant quelques points rougeâtres. On ajoute ensuite de l'alcool anhydre environ quatre fois le volume de la masse, et on chauffe, sans aller jusqu'à l'ébullition. La dissolution s'effectue facilement; elle prend une teinte jaune, en

déposant une petite quantité d'un liquide épais, rouge brun foncé, fortement alcalin, contenant du sulfocarbonate et du carbonate potassique, et résultant de l'action réciproque entre l'excès de potasse et le sulfide carbonique, qui se sont unis à l'eau libre de l'hydrate potassique. La solution alcoolique jaune, maintenue chaude, on la décante dès qu'elle s'est éclaircie, et, par le refroidissement, elle dépose une matière blanche, légère, floconneuse, qui est le sel ci-dessus dénommé. On le recueille sur un filtre, et on le lave à l'alcool froid de 0,837 densité, qui enlève l'eau mère et l'hydrate potassique qui s'y trouve. On dissout ensuite le produit dans une petite quantité d'alcool chaud anhydre, et on le laisse cristalliser par refroidissement; puis on le lave à plusieurs reprises dans l'éther froid, qui enlève la plus grande partie de l'alcool. On laisse l'éther s'évaporer, d'abord à l'air, puis dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Ce produit présente l'aspect d'une poudre extrêmement fine, blanche, cristalline, qui ne renferme pas d'eau chimiquement combinée. Soumis à la chaleur, il fond, et développe une forte odeur de lessive, puis du sulfide carbonique et de l'éthal. Ces matières volatiles prennent feu et brûlent, si on les chauffe à l'air libre. Il reste une substance noire contenant du sulfure potassique, de la potasse et de l'éthal. Le composé ne se dissout pas dans l'eau, qu'il repousse comme un corps gras; mais il commence peu à peu à s'amollir et à se décomposer. On n'a pas dit en quoi consiste cette décomposition. A l'air, le sel absorbe de l'humidité, qui ne s'élève pas, dans le courant d'une journée, à 2 $\frac{1}{8}$ pour cent. Il ne se dissout pas à froid dans l'alcool anhydre et dans l'éther, tandis qu'à chaud il se dissout abondamment dans ces véhicules. Bien que le sel sec soit incolore, la solution alcoolique ne laisse pas d'être jaune. Cette solution est complétement neutre.

Le sulfocarbonate potassico-cétylique se compose de:

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	57,00	102	57,295
Hydrogène	9,29	198	9,239
Oxygène	4,69	6	4,487
Soufre.....	18,04	12	18,014
Potassium.....	10,98	3	10,965

Poids atomique : 13373,34. Formule : $(\dot{K}\,\ddot{C} + C^{32}H^{66}O\,\ddot{C}) + 2\,(\dot{K}\,\ddot{C} + C^{32}H^{66}S\,\ddot{C})$.

En mêlant ce sel intimement avec de l'acide chlorhydrique, il se forme 3 atomes de chlorure potassique, 3 atomes d'éthal, et 6 atomes de sulfide carbonique : l'acide carbonique et le sulfure cétylique échangent leur oxygène et leur soufre. L'éthal et le sulfide carbonique s'unissent d'abord pour former une matière élastique, rougeâtre, d'où le sulfide carbonique s'évapore à l'air, en laissant l'éthal pur et blanc. L'oxyde cétylique s'est combiné avec les élements de l'atome d'eau pour former de l'éthal.

On ne s'est pas encore assuré si le gaz acide chlorhydrique ou l'acide phosphorique fondu, dissous dans de l'alcool anhydre et mêlé avec la solution alcoolique du sel potassique, produit dans la liqueur la combinaison acide que nous venons de mentionner.

Le sel barytique correspondant s'obtient très-difficilement, en mêlant une solution d'éthal dans le sulfide carbonique avec de l'alcool et de la baryte anhydres. Le composé est gélatineux.

En mêlant la solution du sel potassique dans l'alcool anhydre avec les solutions d'autres sels, on obtient des sels doubles d'oxyde cétylique avec les bases. Le chlorure zincique donne un précipité gélatineux, et l'acétate plombique un précipité blanc volumineux, qui commence, au bout de quelques heures, à noircir. Le chlorure mercurique donne un précipité blanc caséeux qui jaunit pendant le lavage, et le nitrate argentique produit un précipité jaune serin qui, au bout de quelques minutes, brunit dans l'obscurité, et finit par noircir.

Chlorure cétylique, K Cl. Il fut découvert par *Dumas* et *Péligot*, qui l'obtinrent en mêlant des fragments d'éthal dans une cornue, avec son poids de perchlorure phosphorique, $P\,Cl^5$: la réaction, qui est accompagnée de chaleur, fait fondre ces matières, en même temps qu'il se dégage beaucoup de gaz acide chlorhydrique. Par la distillation, il passe d'abord un chlorure phosphorique liquide, puis un excès de perchlorure phosphorique, enfin le chlorure cétylique; il reste de l'acide phosphorique hydraté dans la cornue. Comme le chlorure cétylique peut renfermer un peu d'éthal non décomposé, on le rectifie sur un peu de chlorure perphosphorique. On traite le produit de la distillation par de l'eau bouillante, qui détruit et dissout les composés de phos-

phore et de chlore : le chlorure cétylique, insoluble dans l'eau, reste sous forme d'un liquide huileux, qu'on rectifie sur un peu de chaux caustique anhydre, pour le débarrasser d'acide chlorhydrique et d'eau.

Le chlorure cétylique est liquide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur, sa saveur et d'autres propriétés n'ont pas été indiquées.

D'après l'analyse de *Dumas* et *Péligot*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	32	73,761
Hydrogène.....	66	12,637
Chlore.....	2	13,602

Poids atomique : 3258,96. Formule : $C^{32} H^{66} + \ddot{C}l = K \ddot{C}l$.

La formation du chlorure cétylique résulte de la réaction de 5 atomes d'éthal et de 3 équivalents de perchlorure phosphorique, $P \ddot{C}l^5$, qui donnent naissance à 5 atomes de chlorure cétylique, 5 atomes de gaz acide chlorhydrique, 2 atomes d'acide phosphorique, et 1 atome de phosphore. Mais comme le perchlorure se trouve en excès, le phosphore produit un chlorure inférieur qui passe le premier à la distillation.

Il est à croire qu'en traitant l'éthal par du perbromure et périodure phosphorique, on obtient le bromure et l'iodure cétylique correspondant.

Transformations de l'oxyde cétylique. 1. Au moment où l'oxyde cétylique abandonne les combinaisons, il prend les éléments de 1 atome d'eau, et se transforme en *éthal*. Ce corps fut découvert par *Chevreul*, qui l'obtint par la saponification du blanc de baleine. Son nom dérive de *éth* et *al*, premières syllabes de l'éther et de l'alcool, parce que *Chevreul* regarde ce corps comme intermédiaire entre l'alcool et l'éther.

On obtient l'*éthal* en saturant avec de l'hydrate barytique les acides gras qui résultent de la décomposition du savon de cétine, enlevant tout l'excès d'hydrate par le lavage avec de l'eau, desséchant complétement la masse, et versant dessus de l'alcool froid ou de l'éther, qui dissout l'éthal et laisse le savon de baryte. Mais comme la cétine n'est presque jamais complétement saponifiée, on ne saurait être sûr si le produit ne renferme pas de cétine non

décomposée. C'est pourquoi il faut le traiter encore une fois par de l'hydrate potassique, comme pour la saponification de la cétine. En dissolvant la masse dans l'eau, l'éthal reste non dissous, et la liqueur ne contient en dissolution que de la cétine saponifiée, qu'on enlève de la manière indiquée. On lave l'éthal en le fondant dans l'eau. C'est une matière incolore comme de la cire blanche, demi-translucide, sans saveur ni odeur, et complétement neutre. Fondue seule, elle se fige à + 48°; mais fondue dans l'eau, elle ne commence à se solidifier qu'à 50°, pendant que le thermomètre s'élève peu à peu à 51,°5. Par un refroidissement lent, elle cristallise en minces paillettes offrant souvent à leur surface des aiguilles groupées en étoiles. A une température plus élevée, l'éthal peut être distillé sans altération; on peut même le distiller avec de l'eau, quoique très-lentement. Il est insoluble dans l'eau; mais si on l'y laisse longtemps, il devient d'un blanc laiteux à la surface, en absorbant un peu d'eau; à mesure que cette eau s'évapore à l'air, la couleur blanche disparaît. Cette circonstance, et le point de fusion plus élevé dans l'eau, paraissent indiquer une réaction encore non examinée. L'éthal se dissout en toute proportion dans l'alcool de 0,812 à + 54°, et, par un refroidissement lent, il cristallise en petites lamelles brillantes. Il ne se dissout ni ne s'altère dans une lessive potassique concentrée. Fondu avec de l'oxyde plombique, il ne s'y combine pas et ne perd pas d'eau. Il se dissout dans une solution aqueuse très-concentrée de cétate et d'hydrate potassiques, entre + 60° et + 64°; par le refroidissement, il forme une masse jaunâtre flexible, qui donne avec l'eau une émulsion blanche. Par une ébullition prolongée, cette masse se sépare sous forme de gouttelettes oléagineuses, qui se solidifient d'abord par le refroidissement, puis se mêlent à la liqueur, en produisant une sorte d'émulsion. En étendant cette émulsion d'eau et la filtrant, on obtient sur le filtre une matière gélatineuse qui, par la chaleur, se sépare à l'état de gouttelettes huileuses, qui, absorbant du liquide, se convertissent en gelée par le refroidissement.

D'après l'analyse de *Chevreul*, confirmée par *Dumas*, *Péligot* et *Stenhouse*, l'éthal se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	32	79,383
Hydrogène.....	68	14,012
Oxygène.....	2	6,605

Poids atomique, 3028,10. Cette composition se représente par: $C^{32}H^{66}O+H^2O$, ou 1 atome de cétyl, combiné avec les éléments de 1 atome d'eau. On ne peut pas considérer l'éthal comme l'hydrate de cétyl, car il est au cétyl ce que l'alcool est à l'oxyde éthylique, l'esprit de bois à l'oxyde méthylique, etc.; et nous verrons plus bas que tout cela s'accorde parfaitement avec les transformations que l'eau opère pour les bases contenues dans les solides.

Dumas et *Péligot* ont trouvé qu'en distillant l'éthal mêlé d'acide phosphorique vitrifié ou plutôt anhydre, on obtient une huile volatile, pendant que les 2 atomes d'oxygène de l'éthal se combinent avec 4 atomes d'hydrogène pour former de l'eau. Cette huile, ils l'appellent *cétène*. Conformément à la nomenclature des corps analogues, nous la nommerons *éthalol*.

Éthalol. Après la première distillation, ce produit peut contenir encore un peu d'éthal. Il faut donc le rectifier sur une nouvelle portion d'acide phosphorique anhydre.

Il est liquide, oléagineux, incolore, insipide; il tache le papier d'une manière persistante, et bout à +275°. Il s'enflamme et brûle avec une flamme blanche, lumineuse. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et l'éther, et ces dissolutions ne réagissent pas sur le papier de tournesol. Il est inaltérable à l'air. On l'a trouvé composé de 2 atomes d'hydrogène et 1 atome de carbone, résultat représenté, d'après la composition de l'éthal, par la formule : $C^{32}H^{64}$, déduction faite de 1 atome d'éthal et 2 atomes d'eau. Cette manière de voir est encore confirmée par le poids spécifique élevé de l'éthalol en vapeur, = 8,007; en admettant que les 96 atomes simples se condensent en 4 volumes, on a, par le calcul, 7,74.

En mêlant l'éthal avec 5 à 6 fois son poids d'hydrate potassique solide, seul ou additionné de la moitié de son poids de chaux non éteinte, et maintenant le mélange, pendant 5 à 6 heures, à une température de +210 à +220°, on obtient un dégagement brut de gaz hydrogène; après quoi l'éthal se trouve changé en acide cétique,

qui se combine avec la potasse : 1 atome d'éthal a fourni 6 atomes d'hydrogène, décomposé 1 atome d'eau, et s'est uni à l'oxygène de celle-ci, de manière que le composé $C^{32}H^{68}O^2 + \dot{H}$ a dégagé 8 atomes de gaz hydrogène, et donné naissance à $C^{32}H^{62}O^3$. Cette transformation fut découverte par *Dumas* et *Stass*, avant que l'acide cétique fût connu comme partie constituante de la cétine. C'est pourquoi ils appellent cet acide, comme nous l'avons déjà dit, *acide éthalique*.

2. Par la *distillation sèche du cétate cétylique*, l'oxyde cétylique éprouve une transformation semblable à celle de l'éthal distillé avec l'acide phosphorique anhydre : l'acide cétique s'unit à 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène de l'oxyde cétylique, pour former 1 atome d'acide cétique hydraté, pendant que 1 atome d'éthalol reste. Avec le produit de la distillation il passe en même temps une partie de cétine non décomposée. On le dissout avec une lessive de potasse caustique; la solution a l'aspect d'une liqueur laiteuse, émulsive, où l'éthalol et la cétine sont intimement mêlés. En agitant cette liqueur plusieurs fois avec de l'éther, on enlève l'éthalol et la cétine, pendant qu'il reste une solution aqueuse, limpide, de potasse et de cétate potassique. Après la distillation de l'éther, il reste une solution de cétine dans l'éthalol, où, par un refroidissement au-dessous de 0°, la cétine cristallise en majeure partie. On décante l'éthalol, et à une température voisine de + 275° on peut, par la distillation, en séparer le reste de cétine. Cette production d'éthalol fut découverte par *L. Smith*, qui montra que l'éthalol ainsi obtenu a la même composition et les mêmes propriétés que celui qu'on obtient par la distillation de l'éthal avec l'acide phosphorique.

3. La *cétine*, ainsi que l'*acide cétique* et l'*oxyde cétique*, *traités par l'acide nitrique*, donnent les mêmes produits, qui ont été étudiés par *Radcliff* et *L. Smith*. La cétine ou blanc de baleine, fondue dans de l'acide nitrique modérément concentré, développe du gaz oxyde nitrique; et il passe avec les vapeurs de l'acide et de l'eau une petite quantité d'un acide volatil, qui paraît être de l'acide aboléique. La cétine se transforme sensiblement, mais sans se dissoudre; et, après une action prolongée pendant plusieurs jours, *Radcliff* trouva de l'acide succinique en solution dans la couche inférieure de l'acide nitrique : il l'obtint cristallisé après l'évaporation de ce dernier. Après cette séparation de l'acide succinique, il obtint l'acide pimélique cristallisé en grains, mêlés de mame-

lons en choux-fleurs d'un acide encore plus soluble, qui fut trouvé composé de $C^6H^{10}O^4$, ce qui s'accorde avec la composition que *Laurent* a indiquée de l'acide adipique hydraté, $\dot{H} + C^6H^8O^3$.

La partie non dissoute de la cétine se trouve changée en acides gras, qui se dissolvent facilement dans une lessive potassique, et en sont séparés par l'acide chlorhydrique. C'est un mélange d'un acide solide et d'un acide liquide, qui n'a pas été autrement examiné.

L. Smith continua l'action de l'acide nitrique pendant 18 à 20 jours, temps au bout duquel la cétine fut complétement dissoute. Il ne se forma ainsi, dans l'acide nitrique, ni de l'acide succinique, ni de l'acide subérique; mais il obtint un acide cristallisé en grains, fusible à + 148°, et sublimable en cristaux penniformes à une température plus élevée. Le sel ammonique de cet acide ne donna pas de précipité avec les sels des terres alcalines, avec les sels zinciques, plombiques et cuivriques. Ces propriétés rappellent tout à fait celles de l'acide adipique. L'analyse de l'acide donna à *L. Smith* des résultats qui s'accordent presque avec la formule que *Bromeis* a assignée à l'acide adipique.

HUILES GRASSES DES BALEINES.

Ce qu'on appelle vulgairement *huile de baleine* renferme, d'après les recherches de *Chevreul* et de quelques autres chimistes, du margarate ou de l'oléate lipylique, et rappelle ainsi la composition de la graisse des autres mammifères. Mais il reste encore à examiner s'il ne s'y trouve pas, en outre, d'autres acides et une autre oxybase. Voici les recherches qu'on a faites à ce sujet:

1. *Huile de baleine.* Outre l'huile liquide où s'est déposée la cétine, on obtient, en faisant fondre la graisse située au-dessous de la peau des baleines, une huile jaune ou brunâtre qu'on rencontre dans le commerce. On la décolore en l'agitant avec une décoction d'écorce de chêne, et la traitant d'abord par une solution d'hypochlorite calcique, puis par de l'acide sulfurique étendu, qui sépare du gypse; on la laisse ensuite s'éclaircir, et on la décante. L'huile ainsi purifiée a été cependant un peu altérée par le chlore de l'hypochlorite employé.

D'après les observations de *Chevreul*, l'huile de baleine est com-

plétement neutre à + 20°; elle a pour poids spécifique 0,927. Abandonnée quelque temps à 0°, elle dépose de la stéarine, qui peut, par décantation, séparer de l'élaïne. Par la vaporisation de l'huile de baleine, *Chevreul* ne découvrit pas la présence de l'acide stéarique; il n'y trouva que des acides margarique et oléique; il ne retira du savon que de la glycérine. Mais il obtint, en outre, une matière huileuse, neutre, liquide, odorante, plus ou moins colorée, qui n'a pas été examinée de plus près; c'est probablement un produit de transformation d'une nouvelle oxybase combinée avec les acides margarique et oléique, et peut-être aussi avec d'autres acides en mélange.

a. Stéarine. La stéarine qui se dépose par le refroidissement de l'huile de poisson, et qu'on a débarrassée, par l'alcool étendu, de l'élaïne qui y adhérait encore, se fige entre + 21° et 27°, après avoir été fondue. Elle exige, pour se dissoudre, 1,8 partie d'alcool anhydre bouillant. Elle se sépare en cristaux de cette dissolution, laissant une eau mère brune et épaisse. *Chevreul* trouva, dans la stéarine cristallisée par la saponification, 85 parties d'acides margarique et oléique, 7 parties de glycérine d'une saveur un peu âcre et amère, 4 parties d'une matière brune infusible à 100°, complétement soluble dans l'alcool brûlant et bouillant sans laisser de résidu.

b. Élaïne. Cette matière est si soluble dans l'alcool anhydre, qu'à + 75° elle n'en exige que 0,82 partie pour s'y dissoudre. Elle se saponifie facilement avec 0,6 partie d'hydrate potassique et 5 parties d'eau, en donnant de la glycérine d'une saveur pure, et une graisse huileuse, neutre, brune, ayant l'odeur de l'huile de baleine. *Chevreul* prit l'acide gras isolé pour de l'acide oléique souillé d'un peu d'acide margarique. Il contient des traces d'acide valérianique, qu'on peut enlever par la distillation avec l'eau.

2. *Graisse de dauphin. Chevreul* a analysé la graisse du *delphinus phocæna* et celle du *delphinus globiceps*. Toutes deux sont des huiles liquides.

a. Delphinus phocæna. L'huile obtenue en fondant la panne du dauphin dans de l'eau était d'un jaune pâle. Elle avait une odeur de poisson, qui disparaissait par l'action réunie de la lumière solaire et de l'air. Son poids spécifique était de 0,937 à + 16°. Elle ne rougit point le papier de tournesol, mais elle prend à l'air une couleur brune, qui disparaît au bout de quelque temps; elle

exhale alors l'odeur de l'huile de colza, et rougit le papier de tournesol. 100 parties d'alcool bouillant, de 0,821, forment, avec 20 parties de cette huile, une dissolution qui se trouble dès qu'on la retire du feu; mais quand on fait bouillir ensemble parties égales d'huile et d'alcool, ces deux substances se combinent mieux, la dissolution ne dépose plus rien ensuite, et on peut y ajouter de nouvelle huile presque en toute proportion. Par la saponification, cette huile donne 0,822 d'un mélange d'acides margarique et oléique, 0,14 de glycérine, et une quantité d'acide valérianique suffisante pour former 0,16 de valérianate barytique. Dans cette opération il se dégage une matière ayant l'odeur du cuir apprêté au gras.

b. Delphinus globiceps. Sa graisse est une huile d'un jaune citrin, ayant à la fois l'odeur de poisson et celle du cuir apprêté au gras. Le poids spécifique de cette huile est de 0,918 à + 20°. 100 parties d'alcool anhydre à + 20° en dissolvent 123, et 100 d'alcool à 0,812 et à + 70° n'en dissolvent que 110 parties. En faisant refroidir très-lentement cette huile jusqu'au point de congélation, ou un peu au-dessous, elle dépose une cétine qui se rapproche de celle du cachalot (*physeter macrocephalus*), sans néanmoins lui ressembler parfaitement.

Après avoir été fondue, cette cétine commence à se figer à + 45°,5, et elle est totalement solidifiée à 43°,5. Cent parties d'alcool bouillant à 0,834 en dissolvent 2,9 parties. Elle se saponifie plus difficilement que le blanc de baleine, donne moins d'éthal et plus d'acides gras, qui sont plus riches en acide margarique. L'éthal de cette huile fond à + 47°, tandis que celui de l'autre fond à + 48°.

L'huile où cette cétine s'est déposée est parfaitement liquide à + 20°, et semblable à du beurre à + 15°. Son poids spécifique est de 0,924. Cent parties d'alcool de 0,820 en dissolvent 149,4 parties avant l'ébullition. Par la saponification, 100 parties de cette huile donnent 66 parties d'acides gras (acides margarique et oléique), qui contiennent 14,3 parties d'une graisse non saponifiable, semblable à l'éthal, seulement plus fusible, et, à proprement parler, composée de deux graisses, dont l'une fond à + 27°, et l'autre n'entre en fusion qu'à + 35°. On la sépare des acides gras par les mêmes moyens qu'on emploie pour isoler l'éthal. Sa saponification donne en outre 15 parties de glycérine, et

une quantité d'acide valérianique suffisante pour produire 34,6 parties de valérianate barytique.

Il y a là une nouvelle source de recherches intéressantes ; car ces deux espèces de graisses sont, selon toute apparence, des bases organiques, comme l'éthal. C'est sous ce point de vue qu'il faudrait les examiner.

10 parties de cette graisse se dissolvent à peu près dans 9 parties d'alcool chaud anhydre. En reprenant, après l'évaporation, le résidu huileux par de l'alcool hydraté froid, on en extrait du valérianate lipylique en bien plus grande quantité que de l'huile brute : il reste une matière oléagineuse, d'une odeur particulière, quoique faible, rappelant un peu celle de l'éther et de l'acide valérianique. Son poids spécifique est 0,954 à +17°. On en sépare l'acide valérianique d'après la méthode employée pour la séparation des acides gras volatils.

Chevreul en retira 32,82 parties d'acide valérianique (dosé à l'état anhydre), 59 parties d'acide oléique hydraté, et 15 parties de glycérine. Chevreul appelle cette huile *phocénine*, et l'acide (acide valérianique), *acide phocénique*.

3. Graisse du *cachalot à bec* (*balæna rostrata*). On prend aux environs des Féroë le cachalot à bec, que les indigènes appellent *doegling*, et on retire de ses couches graisseuses une huile, qu'on rencontre assez souvent dans le commerce sous le nom de *graisse de doegling*. Cette huile a été l'objet de quelques recherches de la part de *Scharling*.

Elle est limpide, presque incolore ou ayant une faible teinte jaune. Elle est inodore; sa saveur est désagréable, et rappelle celle de l'huile de poisson ; son poids spécifique est 0,868 à +20° ; en cela elle diffère des autres huiles grasses, dont la densité est rarement inférieure à 0,900, et elle réfracte plus fortement la lumière que les autres huiles. Chauffée rapidement, elle distille sous forme liquide, en laissant environ 1 pour cent d'une matière grasse. Le produit de la distillation est une huile jaunâtre, non étudiée, qui ne renferme pas d'acide pyroléique, et se trouve mêlée d'acroléine, ce qui montre qu'elle ne contient pas d'acide oléique, et des traces seulement d'oxyde lipylique. A une température inférieure à + 8°, l'huile de *doegling* dépose des aiguilles fines d'une matière grasse solide, environ 2 pour cent du poids de l'huile. Cette graisse solide fond à + 24°, et se trouve évidemment mêlée d'huile de baleine.

L'huile de *doegling* se dissout dans le double de son poids d'alcool bouillant. Elle appartient à la classe des huiles siccatives, et absorbe l'oxygène de l'air, en se couvrant d'une pellicule facile à enlever ; après quoi elle devient visqueuse, s'épaissit et se dessèche à la longue en une masse solide, en dégageant une petite quantité d'acide carbonique.

Semblable à l'oléate lipylique, elle se change, par l'acide nitreux, en une graisse solide cristalline, d'où l'alcool bouillant extrait une huile jaune rougeâtre en laissant la graisse cristallisée, en grande partie incolore.

L'huile de *doegling* se saponifie avec la potasse, en formant une solution trouble ; elle donne avec l'hydrate calcique un savon grenu, et avec l'oxyde plombique une masse emplâtriforme. Ce liquide surnageant renferme à peine des traces de glycérine.

En épuisant le composé plombique par l'éther, on obtient un sel plombique, formé par un acide gras liquide ; le sel barytique de cet acide se distingue de l'oléate barytique en ce qu'il est moins soluble dans l'alcool bouillant que dans l'alcool froid.

Scharling soumit ce sel à l'opération prescrite par *Gottlieb* pour préparer l'acide oléique, et il obtint un acide particulier, qu'il nomma *acide doeglique*.

Cet acide est jaunâtre, quoique parfaitement limpide à + 16°. Il se solidifie à quelques degrés au-dessus de 0°, rougit le papier de tournesol, et se dissout facilement dans l'alcool de 0,826 poids spécifique. *Scharling* analysa, tant l'acide hydraté que les combinaisons de cet acide, avec la baryte et l'oxyde éthylique. En voici les résultats pour la composition de l'acide doeglique :

	Acide anhydre.		*Acide hydraté.*			
	Atomes.	Centièmes.	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	38	79,483	38	77,07		
Hydrogène.	70	12,163	72	12,13	Acide..	96,96
Oxygène...	3	8,354	4	10,80	Eau...	3,04

Poids atomique : 3591,36. Poids atomique de l'acide hydraté : 3703,84.

Cet acide diffère donc de l'acide oléique ordinaire, en ce qu'il renferme $2CH^2$ de plus. Avant d'adopter un nom définitif, il faudrait savoir s'il n'est pas identique avec l'acide cétinélaïque.

Comme la saponification ne donne que des traces de glycérine, il est évident que l'huile de *doegling* contient une oxybase différente de l'oxyde lipylique. Mais c'est là encore une étude fort intéressante à faire.

Pour se faire une idée de la composition de cette oxybase, *Scharling* analysa l'huile de *doegling* par la combustion, et la trouva, d'après la moyenne de quatre analyses, composée de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	79,00	62	80,214
Hydrogène...	13,34	120	12,896
Oxygène.....	7,66	4	6,890

Mais le résultat calculé diffère trop du résultat trouvé, pour que cette analyse puisse servir au but proposé. Après la soustraction de $C^{38} H^{70} O^{3}$, c'est-à-dire de l'acide, il reste $C^{24} H^{50} O$. Et comme on n'a pas encore examiné le résidu de savon plombique insoluble dans l'éther, on ne pourrait se faire de la composition de l'oxybase qu'une idée prématurée.

L'huile de *doegling*, employée pour les lampes, brûle avec une flamme plus blanche et plus éclairante que celle d'aucune autre huile grasse ; elle brûle aussi moins vite, et ne répand pas d'odeur comme l'huile de baleine ordinaire. Mais on ne peut pas l'employer pour la préparation du gaz d'éclairage, parce que son gaz se condense, en grande partie, en un liquide. Elle ne peut pas non plus servir à la fabrication du savon, parce que le produit oxybasique, n'étant pas éliminable, resterait mêlé au savon.

III. CIRES (1).

Les végétaux engendrent plusieurs matières grasses qui appartiennent évidemment à la classe de celles dont nous venons de traiter.

(1) Voyez : *Sur l'origine de la cire*, par Huber. (Bibliothèque britannique, t. XXVI, 58.)

Sur la composition de la cire d'abeilles, par Hess. (Bulletin scientifique de l'Académie de Saint-Pétersbourg, t. III.)

Sur la cire d'abeilles, par Leroy. (Revue scientifique et industrielle, mai 1843.)

Sur la formation de la cire dans les abeilles, par Dumas et Milne Edwards. (Comptes rendus de l'Académie, t. XIII, septembre 1843.)

Quant à leurs propriétés et leur composition, elles diffèrent des combinaisons d'oxyde lipylique, mais elles se rapprochent de celles de l'oxyde cétylique. Ces matières sont les diverses espèces de *cires*, dont la cire d'abeille forme le type. On en a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux. On a essayé de déterminer la composition en centièmes de leurs principes constitutifs, et en déduire des formules; on les a saponifiées, pour en extraire les acides gras. Mais on n'a jamais essayé de reconnaître la base avec laquelle les acides de la cire sont combinés, ou le corps dans lequel la base se change pendant la saponification, bien que le travail de *Chevreul* sur le blanc de baleine ait pu, en cela, servir de modèle. En suivant cette marche, on pourra arriver à bien des découvertes importantes. Quant à présent, nous savons seulement que les cires renferment des acides gras particuliers, assez semblables aux autres acides du même genre. Il n'y a pas d'acide oléique, parce que, par la distillation sèche, elles ne donnent pas de traces d'acide pyroléique; il n'y a pas non plus d'oxyde lipylique, parce que les produits de la distillation sèche ne contiennent pas d'acrol. J'avais déjà, depuis quelque temps, appelé l'attention des chimistes (*Rapport annuel*, année 1840, page 479) sur la nécessité d'adopter, pour les recherches sur la cire, les préceptes établis pour l'examen du blanc de baleine, afin de parvenir à découvrir la base avec laquelle les acides gras de la cire se trouvent combinés. Mais, dans aucun des travaux exécutés depuis lors, ce conseil n'a été suivi.

Cire d'abeilles. La cire ordinaire, recueillie par les abeilles, est sur la limite entre les produits du règne végétal et ceux du règne animal. Elle transsude entre les anneaux du ventre des abeilles, et celles-ci s'en servent pour construire les alvéoles où elles déposent leurs œufs et leur miel. On avait toujours cru que les abeilles tiraient la cire du pollen des plantes; mais il résulte de sexpériences faites par *Huber*, et après lui par d'autres naturalistes, que ce pollen sert de nourriture aux larves, et que les abeilles préparent la cire avec le suc qu'elles tirent de la plante.

Sur la falsification de la cire, par Bonnard. (Journal de pharmacie, t. XXV, 779.)

Sur les produits d'oxydation de la cire, par Ch. Gerhardt. (Revue scientifique, mai 1843.)

Action des alcalins sur la cire, par Warington et Francis. (Philosophical mag, janvier 1844.)

(*Note du traducteur.*)

Cette question a été, dans ces derniers temps, vivement controversée, par suite d'une opinion de *Dumas*, que toute la graisse des animaux provient de la graisse tirée du règne végétal. Mais il résulta, d'une expérience que *Dumas* avait entreprise en commun avec *Milne Edwards*, que les abeilles qui étaient nourries avec du miel dépouillé de cire continuaient à construire leurs cellules, quoiqu'en moins grand nombre que si elles avaient pris leur nourriture sur les végétaux.

La cire d'abeilles, telle qu'on l'obtient en lavant celle qu'on trouve dans la ruche, est jaune et a une odeur particulière, semblable à celle du miel. Sa couleur et son odeur lui viennent du miel, car les alvéoles où les abeilles n'ont point encore déposé de miel fournissent de la cire blanche. Pour débarrasser la cire de ses impuretés, on commence par la fondre dans l'eau, puis on la blanchit par l'exposition au soleil. A cet effet, on coule la cire fondue sur un cylindre en bois, plongeant en partie dans l'eau froide et tournant lentement sur son axe; la cire est ainsi réduite en lanières minces, qui ne s'attachent pas au bois mouillé; on l'expose alors au soleil, en la plaçant sur des toiles étendues dans des cadres, et la couvrant avec des réseaux pour la mettre à l'abri du vent. Le soleil et l'humidité atmosphérique blanchissent peu à peu la cire, qui doit être arrosée avec de l'eau quand il ne tombe point de rosée durant la nuit. Mais il est rare que la cire soit blanchie dans toute sa masse, si on ne la refond plusieurs fois. Lorsqu'elle est blanche, on la fond dans l'eau chaude et on la coule dans des moules (1).

La cire ainsi purifiée est blanche et translucide sur les bords

(1) La cire peut aussi être blanchie par la fusion dans une solution de chlore ou de chlorite calcique; mais, dans ce cas, elle absorbe du chlore, qui se fait sentir quand on la refond, et qui empêche les bougies de bien brûler. *Solly* a indiqué la méthode de blanchiment suivante comme très-avantageuse : On fait fondre la cire à une très-douce chaleur dans un vase de terre, on y ajoute une petite quantité d'acide sulfurique, préalablement étendu du double de son poids d'eau, puis du nitrate sodique par petites portions, en agitant continuellement, et entretenant la même température. On continue à y ajouter du nitrate sodique, jusqu'à disparition de la couleur jaune de la cire. L'acide nitrique, devenu libre, détruit la matière colorante, sans réagir sensiblement sur la cire. On la laisse se solidifier, on décante la liqueur acide, et on fait fondre la cire avec de l'eau pure, pour en éloigner complétement les acides libres et le sulfate sodique. Aux Antilles, des abeilles d'une espèce particulière produisent une cire noire, qu'il est impossible de blanchir.

minces; elle n'a ni odeur ni saveur; son poids spécifique est de 0,96 à 0,966. Elle entre en fusion entre + 63° et 64°; mais à 30° elle devient molle et flexible, en sorte qu'on peut la pétrir et la mouler. A 0° et au-dessous, elle est dure et cassante.

La cire ne se dissout que partiellement dans l'alcool, en laissant une portion insoluble ou peu soluble. Elle se dissout peu dans l'éther froid, mais complétement dans 10 parties d'éther bouillant. Elle peut être fondue avec les huiles grasses. Avec l'hydrate potassique, elle se saponifie presque aussi difficilement que le blanc de baleine. Par l'ammoniaque caustique, ainsi que par une solution de carbonate potassique ou sodique, elle se change à + 70° en une émulsion ou liqueur laiteuse qui ne s'éclaircit pas. En ajoutant beaucoup de carbonate potassique ou d'hydrate potassique, on repousse la partie émulsive qui se ramasse à la surface sous forme de résiné épais. Enlevée et desséchée, cette matière émulsive ressemble à du savon; mais les acides en extraient du carbonate potassique avec effervescence, et laissent la cire intacte. La cire, maintenue longtemps dans un vase clos, en fusion, entre + 70° et 90°, avec une forte lessive d'hydrate potassique, se saponifie à la fin complétement, ainsi que les expériences de *Chevreul* et de *Lewy* l'ont démontré. *Chevreul* dit avoir ainsi retiré de la cire 34,6 pour cent d'acide gras, qu'il prit pour un mélange de beaucoup d'acide margarique avec peu d'acide oléique, et 56,7 pour cent d'une graisse solide, qui, après la fusion, commençait à se solidifier à + 74° $\frac{3}{4}$, et était encore un peu molle à + 64°. D'après les expériences de *Chevreul*, l'acide sulfurique concentré dissout la cire à + 70°. Cette solution se prend en masse par le refroidissement. Sans doute l'acide sulfurique a par là séparé les principes de la cire, comme cela arrive pour les huiles. A une chaleur plus forte, la masse noircit, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique donne avec la cire, au bout d'une réaction prolongée, de l'acide succinique, et probablement un ou plusieurs autres acides, qui proviennent de l'action de l'acide nitrique sur la graisse. Les vapeurs qui passent à la distillation entraînent des acides gras volatils, qui exhalent une odeur d'acide butyrique.

John découvrit que la cire se partage, par l'alcool, en deux principes bien différents : l'un, soluble dans l'alcool bouillant, il l'appela *cérine*, du latin *cera*, cire; l'autre, peu ou point soluble, il le nomma *myricine*, le supposant identique avec la graisse de *my-*

rica. Boudet et *Boissenot* trouvèrent que la cérine peut se saponifier, et qu'elle donne un mélange d'acide solide et d'acide gras liquide, qu'ils prirent, comme *Chevreul*, pour de l'acide margarique et de l'acide oléique, et, en outre, une graisse non saponifiable, qu'ils appelèrent *céraïne*, sans laisser entrevoir que cette matière pourrait, comme l'éthal, être un produit de la base avec laquelle les acides étaient combinés. — Les données varient sur les quantités relatives de cérine et de myricine dans la cire. *John* y trouva 90 pour cent de cérine et 10 pour cent de myricine; *Boudet* et *Boissenot* y trouvent 70 de la première et 30 de la dernière. Ces différences peuvent tenir, soit des produits d'années différentes, soit à ce que la matière, réputée insoluble dans l'alcool, peut s'y dissoudre en partie par une ébullition trop prolongée. *Bucholz* et *Brandes* ont trouvé dans la cire environ 2 $\frac{1}{2}$ pour cent d'un principe liquide oléagineux, qui reste après l'évaporation jusqu'à siccité de la solution alcoolique de cérine, et après la séparation de cette dernière. Ce fait fut plus tard confirmé par *Lewy*, qui appela ce principe *céroléine*, et que nous appelons *cérélaïne*.

Plusieurs de ces données sont connues depuis plus de vingt ans, d'autres depuis plus de dix. On a voulu considérer la cire d'abeilles comme un oxyde organique unique, et on l'a analysée avec soin, pour s'assurer de la quantité relative des principes constitutifs. On a ainsi obtenu des chiffres qui correspondent presque à la formule simple : $C^{20} H^{10} O$, ce qui donne 81,12 pour cent de carbone, 13,48 hydrogène et 5,40 oxygène. Tel est le résultat des analyses de *Hess*, *Marchand* et *Van der Vliet*. Mais outre qu'une pareille formule ne donne pas une idée exacte de la composition d'un corps aussi complexe, il faut ajouter que l'atome du carbone ayant été calculé d'après les données anciennes, il a été dosé trop haut, et par cela même l'oxygène a dû être dosé trop bas. En dernier lieu, la cire pure a été analysée par *Lewy*, qui a obtenu le résultat suivant :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone....	79,27	14	79,288
Hydrogène..	13,22	28	13,173
Oyxgène....	7,51	1	7,539

Il est évident que cette formule n'exprime que le nombre re-

latif des atomes élémentaires. En supposant que la base renferme 1 atome d'oxygène et les acides 3 atomes, on a la formule: $C^{56} H^{112} O^{4}$. *Lewy* trouva la cire jaune composée de 80,48 pour cent de carbone, 13,36 hydrogène, et 1,16 oxygène.

Nous allons maintenant examiner séparément chacune des parties constitutives de la cire d'abeilles.

Cérine. Quand on fait bouillir la cire avec 10 à 12 fois son poids d'alcool de 0,833 poids spécifique, la cérine se dissout, et se dépose, par le refroidissement de la solution filtrée bouillante, sous forme de flocons blancs ou jaunes, selon que la cire employée était blanche ou jaune. On décante l'alcool refroidi, on exprime la cérine, on fait de nouveau bouillir la cire avec l'alcool décanté, et on continue cette opération jusqu'à ce que la cérine se soit déposée après le refroidissement d'un nouveau décoctum. La cérine ainsi obtenue est encore mêlée d'une partie de la matière peu soluble dans l'alcool, et qu'on enlève par l'éther à + 18° et 20°, qui dissout la cérine, et laisse la partie peu soluble dans l'alcool. Après l'évaporation de l'éther, la cérine reste.

La cérine ressemble parfaitement à la cire, dont elle partage d'ailleurs les principales propriétés. Elle a la même dureté, le même point de solidification, et, d'après *Lewy*, presque la même composition que la cire, savoir: 79,20 pour cent de carbone, 13,20 hydrogène, et 7,60 oxygène. Elle se dissout dans 16 parties d'alcool anhydre bouillant, et cette solution se prend, d'après *Bucholz*, en gelée par le refroidissement. Elle se dissout dans l'alcool aqueux d'autant moins que celui-ci renferme plus d'eau, et se sépare en flocons. Si la solution bouillante n'est qu'à demi saturée, la cérine se dépose, selon *Lewy*, en fines aiguilles cristallines. A + 16°, elle se dissout dans 42 parties d'éther; elle est beaucoup plus soluble dans l'éther bouillant, où elle se dépose, par le refroidissement, à l'état de flocons. Elle se dissout aussi dans l'huile de térébenthine chaude, et se dépose, par le refroidissement, en grains mous blancs.

La cérine peut se saponifier avec une solution concentrée de potasse caustique. La liqueur est trouble et émulsive. On l'évapore à siccité, et on traite le résidu par l'esprit-de-vin froid, qui dissout le savon et l'excès de potasse, en laissant une matière cireuse non saponifiable, la céraïne.

Il vaudrait peut-être mieux, comme pour le blanc de baleine,

traiter la solution de savon par du chlorure calcique, et épuiser le précipité par l'éther, qui dissout la céraïne et laisse le savon. Encore cette opération ne paraît-elle pas indispensable : on pourrait enlever la céraïne en agitant la liqueur avec des portions renouvelées d'éther, jusqu'à ce qu'elle soit devenue limpide. — Après la séparation de la céraïne, en traitant la combinaison potassique par de l'acide chlorhydrique, on précipite un acide gras, que la plupart des chimistes ont pris pour de l'acide margarique. Au rapport de *Lewy* qui a préparé et analysé cet acide, il est blanc, cristallisable, fusible à + 65°, et peu soluble, même à chaud, dans l'esprit-de-vin et l'éther. Mais *Lewy* n'a pas dit s'il avait préalablement séparé la céraïne, et si l'acide a été obtenu en traitant directement la liqueur saponifiée par de l'acide chlorhydrique. Ce n'est qu'un mélange de céraïne avec les acides gras de la cérine, cas dans lequel on ne peut rien conclure des résultats analytiques, qui ont donné 79,85 pour cent de carbone, 13,72 hydrogène, et 6,43 oxygène. Ce qui montre que l'analyse a porté sur un pareil mélange, c'est que la quantité d'oxygène qu'on y a trouvée est même inférieure à celle de l'acide stéarique anhydre, bien que le produit analysé ait dû être hydraté.

Lewy a appelé ce produit *acide cérique*. Nous réserverons ce nom pour l'acide gras de la cérine, dans le cas où il ne serait pas identique avec l'acide margarique.

Céraïne. Ce corps est pour la cérine ce que l'éthal est pour le blanc de baleine. Il a d'abord été observé, comme nous l'avons dit, par *Boudet* et *Boissenot*, qui l'obtinrent en épuisant le savon de cérine sec par de l'eau mêlée d'alcool : lavé d'abord avec de l'eau acidulée, puis avec de l'eau bouillante, il resta surnageant sur l'eau. Comme il est souvent mêlé de cérine incomplétement saponifiée, on le traite encore une fois avec une lessive de potasse bouillante, jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus rien.

La céraïne refroidie présente l'aspect d'une masse cassante, insipide et inodore. Elle fond, d'après *Boudet* et *Boissenot*, à + 70°; mais probablement leur produit n'était pas exempt de cérine; car, d'après *Ettling*, elle ne fond pas même dans une lessive de potasse concentrée. A une température plus élevée, on peut, comme l'éthal, la distiller sans altération. Elle n'est guère plus soluble dans l'alcool froid que dans l'alcool bouillant, qui se prend en gelée par le refroidissement. Par le refroidissement très-lent d'une solution

alcoolique moins saturée, elle se dépose, suivant *Ettling*, en cristaux minces réunis en flocons.

Suivant l'analyse d'*Ettling*, calculée d'après l'atome du carbone corrigé, la céraïne se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.	79,432	31	79,531
Hydrogène.	13,749	64	13,639
Oxygène.	6,819	2	6,830

Le calcul de l'analyse est fondé sur l'hypothèse de 2 atomes d'oxygène, comme pour l'éthal, qui s'en distingue en ce qu'il renferme 1 atome de carbone et 2 atomes d'hydrogène de plus.

D'après cette manière de voir, la céraïne provient de la combinaison de l'oxybase organique de la cérine avec les éléments de 1 atome d'eau. D'après cela, on peut ainsi représenter la composition de cet oxyde, pour lequel nous proposons le nom d'*oxyde kérique*, de κηρός, cire :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	31	82,707
Hydrogène.	62	13,741
Oxygène.	1	3,552

Poids atomique, = 2815,60. En admettant l'analyse de la céraïne comme exacte, et supposant, d'après cela, que la cérine analysée par *Lewy* se compose de 1 atome d'oxyde kérique et 1 atome d'un acide gras, contenant 3 atomes d'oxygène, on a le résultat suivaant :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone	79,2	55	79,180
Hydrogène	13,2	110	13,154
Oxygène.	7,6	4	7,665

En ôtant à cette composition 1 atome d'oxyde kérique = $C^{31} H^{62} O$, il reste pour l'aide cérique $C^{24} H^{48} O^{3}$, formule qui ne diffère de celle de l'acide laurostéarique que par 2 atomes d'hydrogène. Tout cela n'est d'ailleurs destiné qu'à faire voir la concor-

dance parfaite du calcul hypothétique avec le résultat analytique de la cérine.

La cérine soumise à la distillation sèche se comporte tout à fait comme la cétine : l'acide cérique hydraté se retrouve dans le produit de la distillation, et l'oxyde kérique, en cédant de l'eau, s'est changé en une huile volatile; qui n'a pas été examinée.

Lewy a annoncé qu'en mêlant intimement la cérine en poudre avec une masse fondue d'hydrate potassique et de chaux caustique, et chauffant le mélange dans une cornue de + 220° à + 230°, il se dégage du gaz hydrogène ; et, en continuant l'expérience jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on obtient une combinaison potassique qui, traitée par l'acide chlorhydrique, dépose un acide gras qui, d'après les recherches et l'analyse de *Lewy*, contient de l'acide stéarique. Cette donnée fut contestée par *Francis* et *Warrington;* mais ces chimistes ont opéré par la voie humide, et sans employer la température élevée dont *Lewy* s'était servi ; et ils n'obtinrent ainsi qu'une saponification plus ou moins complète de la cérine. Quant au résultat de *Lewy*, il n'est guère probable que ce soit de l'acide stéarique; car cet acide, soumis à un traitement semblable, se change en acide margarique, avec dégagement de gaz hydrogène. Pour résoudre cette question, il faudrait entreprendre de nouvelles expériences.

Kérine (de κηρός, cire). Nous donnerons ce nom à la matière de la cire, presque insoluble dans l'alcool, et que *John* avait appelée *myricine*, la comparant inexactement avec la stéarine de la cire myrica. Après que l'alcool de 0,833, avec lequel on a fait bouillir de la cire jusqu'à 5 ou 6 reprises, ne dépose plus rien par le refroidissement, on dissout le résidu dans l'alcool anhydre bouillant, et on filtre la liqueur bouillante : ce qui s'était dissous se dépose presque complétement par le refroidissement. On l'exprime pour le débarrasser de l'alcool, et on le fait fondre pour en éliminer encore quelques traces de ce véhicule.

La kérine est un corps dur, insipide et inodore comme la cire, et fond, d'après *Ettling*, à + 58°, et, d'après *Boudet* et *Boissenot*, à + 65°. Son poids spécifique est à peu près égal à celui de la cire. Elle exige 200 fois son poids d'alcool bouillant de 0,844 pour se dissoudre, et se dépose en flocons par le refroidissement. Elle se dissout dans 123 parties d'alcool bouillant anhydre, et se sépare presque complétement par le refroidissement. Elle est inso-

luble, à froid, dans l'éther, et s'y dissout, à chaud, dans 100 parties, et se dépose par le refroidissement. Elle se dissout, à chaud, dans l'huile de térébenthine, mais sans se déposer par le refroidissement.

D'après les analyses assez concordantes d'*Ettling* et *Lewy*, la kérine a presque la même composition que la cire :

	Ettling.	*Lewy.*
Carbone.	80,135	80,28
Hydrogène.	13,751	13,22
Oxygène.	6,114	6,50

Ces nombres font voir que la kérine renferme un peu plus de carbone que la cire et la cérine.

D'après *Boudet* et *Boissenot*, la kérine n'est pas saponifiable par une lessive de potasse : ils la firent bouillir dans une lessive de potasse caustique, et trouvèrent que la potasse ne dissolvait rien, et qu'elle pourrait être séparée par un acide. Mais cela pouvait prouver seulement que la nouvelle combinaison n'est pas soluble dans un liquide contenant une certaine quantité de potasse. Cependant *Lewy* dit avoir réussi à saponifier la kérine, et il ajoute que l'acide chlorhydrique enlève à la potasse un acide gras, fusible à + 60°,5, et composé de 77,85 pour cent de carbone, 13,17 hydrogène, et 8,98 oxygène. La remarque que nous venons de faire au sujet de l'analyse de l'acide cérique est aussi applicable ici : pendant la séparation de l'acide gras, *Lewy* précipita en même temps le corps gras, dans lequel se transforma la base de la kérine et peut-être aussi de la céraïne, et il analysa ce mélange, qui pouvait, en outre, contenir de la kérine encore non saponifiée. La proportion d'oxygène, qui s'y trouve plus grande que dans la kérine, indique, en tout cas, un acide gras hydraté dans le mélange. *Lewy* nomma le produit analysé *acide myricique*. Il va sans dire que si ce produit est réellement un acide particulier de la kérine, il faudra l'appeler *acide kérique*.

On a dit que la kérine peut être distillée sans altération. Mais ceci mérite un nouvel examen ; car il est probable que le produit de la dissolution renferme, outre de la kérine non décomposée, une huile volatile et de l'acide kérique hydraté, comme cela arrive pour l'éthal et la céraïne.

Kérélaïne. Ce produit, retiré de la solution alcoolique qui a déposé la cérine par le refroidissement, est, d'après *Bucholz* et *Brandes*, jaune brun, graisseux, ayant une odeur de cire et une saveur amère. Suivant *Lewy*, c'est un corps mou qui fond à + 28°,5, et contient une petite quantité d'un acide libre, ce qui lui donne la propriété de rougir le papier de tournesol. Il se dissout à froid dans l'alcool aussi bien que dans l'éther. *Lewy* l'a analysé, mais sans indiquer comment il est parvenu à séparer les dernières traces de cérine. Il y trouva 78,74 pour cent de carbone, 12,51 hydrogène, et 8,75 oxygène. On ne paraît pas avoir fait d'expériences sur la manière dont la kérélaïne se comporte pendant la saponification. L'acide gras liquide qu'elle renferme est, d'après *Chevreul*, *Boudet* et *Boissenot*, de l'acide oléique. La kérélaïne représente, d'après *Lewy*, 4 à 5 pour cent du poids de la cire.

De tout ce qui précède on paraît devoir conclure que la cire d'abeilles se compose de trois corps gras particuliers, constitués par trois acides gras différents, et probablement par une seule base.

Quelquefois on falsifie la cire en la mêlant avec de la fécule de pommes de terre, fraude qui se découvre par la fusion. Quelquefois elle est mêlée avec du suif, dont la présence est moins facile à constater quand il se trouve en petite quantité. On prétend qu'on peut le découvrir par l'odeur de suif que répand la mèche d'une bougie faite avec une pareille cire, lorsqu'on souffle la flamme, et que la mèche présente encore des points en ignition. Selon *Boudet* et *Boissenot*, on peut découvrir le suif par la distillation sèche. La cire pure ne donne point d'acide pyroléique; mais si elle renferme seulement 2 pour cent de suif, on obtient de l'acide pyroléique, facile à reconnaître en ce qu'il communique à l'eau, avec laquelle on fait digérer le produit de la distillation, la propriété de précipiter l'acétate plombique neutre. D'ailleurs, l'odeur d'acrol qu'exhale le produit de distillation est déjà un indice suffisant pour reconnaître la présence du suif. — Une fraude moins nuisible, mais toujours répréhensible, consiste dans un mélange fondu d'acides stéarique et margarique. On la découvre en fondant la cire dans de l'eau de chaux claire : la cire pure vient, à l'état fondu, surnager à la surface de l'eau de chaux, qui reste limpide. Si la cire est au contraire mêlée d'acide margarique et stéarique, l'eau de chaux se trouble, et finit par perdre toute réaction alcaline.

En pharmacie, on prépare, par la distillation de la cire jaune, une huile empyreumatique, appelée *huile de cire*, *oleum cerœ*. A cet effet, on mêle la cire fondue avec son poids de chaux caustique, et on forme avec ce mélange de petites boules que l'on soumet à la distillation dans une cornue de fer. La chaux attaque la cire : il se produit de l'acide carbonique qui s'unit à la chaux ; il passe d'abord une huile légère volatile, puis une matière butyreuse qui contient de la céraïne et les acides gras de la cire. Ceux-ci s'altèrent de plus en plus par des rectifications répétées, et il reste à la fin une huile mobile, limpide, d'où l'on peut cependant extraire des acides gras, soit par le refroidissement, soit par l'ébullition avec le carbonate alcalin. Cette huile a une odeur forte, pas trop désagréable, et peut être conservée très-longtemps intacte. Elle est très-peu soluble dans l'alcool hydraté, et peut être mêlée en toutes proportions avec l'alcool anhydre ; mais elle se trouble dans ce cas, et dépose un mélange de paraffine et d'un acide gras solide, que l'on peut séparer par l'ébullition avec le carbonate alcalin. On a trouvé que cet acide, précipité par l'acide chlorhydrique, ressemble à l'acide margarique, et que, fondu, il se solidifie à + 58°. C'est probablement une portion non détruite des acides propres de la cire.

En médecine, on emploie la cire pour préparer des emplâtres et des onguents, pour faire les sondes appelées bougies, etc. Dans les arts, elle sert à différents usages, mais principalement à la fabrication des bougies ordinaires.

Cire de Chine. Cette cire a une origine végétale, et provient, dit-on, du *rhus succedaneum*, arbre de la Chine. On la rencontre dans le commerce sous forme de gâteaux ou de fragments qui ressemblent au blanc de baleine. Elle est d'un blanc brillant, cristallisable, et fond, d'après *Lewy*, à + 82°,5 ; elle n'est guère soluble dans l'alcool et dans l'éther tant à froid qu'à chaud, et se dissout facilement dans l'huile de pétrole. Elle peut être distillée, et le produit blanc de distillation n'a plus les propriétés de la cire et n'exhale pas d'odeur d'acrol. Il est à prévoir qu'elle est constituée par l'huile volatile et les acides gras de la cire, qui se sont hydratés par la décomposition de l'oxybase. La cire de Chine est saponifiable par l'ébullition, tant avec la potasse qu'avec l'hydrate barytique ; mais les produits de cette saponification n'ont pas été étudiés. D'après l'analyse de *Lewy*, elle se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	80,71	72	80,64
Hydrogène.....	13,49	144	13,40
Oxygène.....	5,80	4	5,96

Ce calcul est fondé sur l'hypothèse que la cire de Chine se compose d'une base contenant 1 atome d'oxygène, et d'un acide contenant 3 atomes d'oxygène.

Lewy sépara des produits de saponification un corps gras ayant les propriétés d'un acide, qu'il appela *acide sinésique;* mais il n'essaya pas d'en retirer un produit analogue à la céraïne. Il le trouva composé de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	78,11	72	78,30
Hydrogène....	12,99	144	13,01
Oxygène.....	8,90	6	8,69

Bien que l'analyse d'un corps aussi complexe soit considérée comme de la peine perdue, elle peut cependant, si elle est bien exécutée, conduire à des recherches plus rationnelles. Évidemment le produit de saponification doit contenir 2 atomes d'eau de plus que la cire : l'un combiné avec l'acide, l'autre avec la base. Dans le résultat indiqué, il manque pour cela 4 atomes d'hydrogène. Il faut cependant signaler une circonstance : c'est que l'acide analysé par *Lewy* n'avait pas été produit à l'aide de la saponification par voie humide, mais par la fusion de la cire avec l'hydrate potassique sec, et avec de la chaux non éteinte; et ici encore, comme pour l'éthal, le produit de la base peut s'être changé en un acide.

Cire de palmier. Cette cire s'obtient en grattant l'écorce du *ceroxylon andicola*, fondant sous l'eau la cire ainsi obtenue, et la coulant. Elle est d'un jaune clair ou d'un vert sale, cassante, et susceptible d'être réduite en poudre. Dans l'eau bouillante, elle se ramollit, se tasse; mais ne fond qu'à quelques degrés au-dessus de + 100°. Par le frottement, elle devient fortement électrique. L'alcool froid de 0,815 en dissout très-peu, mais elle est soluble dans 5 ou 6 fois son poids d'alcool bouillant; par le refroidis-

sement, la solution se prend en masse. Elle est soluble dans l'éther. Cette cire contient en mélange un corps cristallin particulier, découvert par *Bonastre*, qui l'a nommé *céroxyline*. Ce corps reste en dissolution dans l'alcool où la cire s'est déposée par refroidissement, et on peut l'obtenir en cristaux blancs, penniformes, par l'évaporation spontanée de la liqueur filtrée. Après la dessiccation, il est d'un éclat soyeux, et luit, par le frottement, dans l'obscurité.

Boussingault a fait voir plus tard que cette substance est, à proprement parler, une résine contenant de la cire de palmier, qui, débarrassée de la résine, jouit des mêmes propriétés et a la même composition que la cire d'abeilles ordinaire. Pour séparer ces corps, on les dissout dans l'alcool bouillant; pendant le refroidissement, la majeure partie de la cire se dépose avec une petite quantité de résine. On l'obtient à l'état de pureté parfaite en la redissolvant, la laissant se déposer de nouveau, et répétant cette opération plusieurs fois, s'il est nécessaire. La résine reste dissoute. En évaporant l'alcool, on obtient d'abord une résine mêlée de cire, et ensuite une résine plus pure qui se prend en un duvet blanc et cristallin. L'eau mère retient une très-petite quantité d'une substance extrêmement amère, que *Boussingault* regarde comme un sel d'un alcaloïde inconnu. La cire de palmier purifiée fond, selon *Lewy*, à + 72°, en un liquide oléagineux incolore qui, après le refroidissement, présente toutes les propriétés de la cire d'abeilles. D'après *Boussingault*, elle a aussi la même composition que cette dernière, l'analyse lui ayant donné, ainsi qu'à *Lewy*, les résultats suivants:

	B.		L.
Carbone....	80,48	—	80,73
Hydrogène..	12,29	—	13,30
Oxygène....	6,23	—	5,97

La cire de palmier est saponifiable par la potasse. Mais on n'a pas étudié les produits de cette saponification.

On en fait usage pour la fabrication des bougies, en la mêlant avec un peu de stéarine pour en diminuer la friabilité.

La céroxyline est incolore, cristalline, exige, pour fondre, une température supérieure à + 100°, et devient jaune d'ambre

à cette température. Par le refroidissement, elle se fendille dans toutes les directions. L'alcool la dissout mieux à chaud qu'à froid. Elle se dissout aussi dans l'éther et dans les huiles volatiles. D'après *Boussingault*, elle contient :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	82,65	20	83,371
Hydrogène....	11,50	32	11,080
Oxygène.....	5,85	1	5,549

Ce calcul se fonde sur l'analogie que la céroxyline offre avec la résine élémi cristallisée. Mais il est évident que le résultat de l'analyse diffère trop de celui du calcul, tant pour le carbone que pour l'hydrogène.

On n'a pas examiné la manière dont la céroxyline se comporte avec la potasse caustique. La résine élémi ne s'y combine pas. Il se pourrait bien que la céroxyline fût ou une espèce de cire cristallisée, ou un produit d'altération de la base, comme on rencontre quelquefois la glycérine dans les différentes sortes de stéarines, telles que la palmi-stéarine.

Cire de carnauba. Cette cire transsude sur les feuilles d'un palmier du Brésil, connu dans ce pays sous le nom de *carnauba*. Après la dessiccation des feuilles, on peut l'en détacher facilement. Elle se dissout dans l'alcool bouillant, et se dépose, par le refroidissement, sous forme d'une masse cristalline. Elle se dissout également dans l'éther bouillant. Elle fond, d'après *Lewy*, à + 83°,5; à froid, elle est cassante et facile à pulvériser. *Lewy* y trouva 80,36 pour cent de carbone, 13,07 hydrogène, et 6,57 oxygène.

On n'en a pas étudié la saponification.

Cire de canne à sucre. La tige et la partie inférieure des feuilles de la canne à sucre se recouvrent d'une pellicule de cire, surtout dans la variété violette. *Avequin* a, le premier, attiré l'attention des chimistes sur cette cire, qu'il appelle *cérosie*.

Cette cire, qu'on enlève par le raclage, a une teinte violette, due à une matière colorante étrangère, qu'on extrait en traitant la cire en poudre par l'alcool froid. On la dissout ensuite dans l'alcool bouillant; on filtre la solution bouillante pour la séparer des débris d'épiderme, et on l'évapore au bain-marie.

La cire de la canne à sucre est un peu jaunâtre, dure, cassante

et facile à réduire en poudre, qui est d'un blanc de neige. Après sa fusion, elle se solidifie à + 80°. Quand on en fait fondre une livre et qu'on déverse la partie liquide, on voit la partie solidifiée se recouvrir d'aiguilles cristallines. Elle brûle comme de la cire blanche ou comme le blanc de baleine. A + 10°, son poids spécifique est 0,961. Elle est peu soluble dans l'alcool froid; elle se dissout dans 100 parties d'alcool bouillant de 0,833; par le refroidissement, la solution se prend si bien en gelée, qu'on peut retourner le vase sans rien verser. Par le refroidissement de la solution bouillante médiocrement saturée, elle cristallise en paillettes nacrées. Par le refroidissement d'une solution éthérée bouillante, elle se dépose en grains. Elle se saponifie, quoique difficilement, en la faisant bouillir avec une lessive de potasse caustique; mais on n'en a pas encore examiné les produits.

D'après l'analyse de *Lewy*, la cire de canne à sucre se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	81,74	96	81,86
Hydrogène....	13,64	192	13,60
Oxygène.....	4,62	4	4,54

Ce calcul présuppose, comme dans les cires précédentes, 1 atome d'oxygène pour la base, et 3 atomes d'oxygène pour l'acide.

En faisant fondre la cire de canne à sucre avec de l'hydrate potassique et de la chaux, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz hydrogène, mêlant le produit avec de l'eau, traitant la liqueur par du chlorure barytique, et faisant bouillir le précipité sec et lavé dans de l'alcool, on obtient un sel terreux, d'où *Lewy* a séparé, par l'acide chlorhydrique, un acide particulier qu'il nomme *acide cérosique*. Ce dernier fond à + 93°,5, et il est à peu près insoluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Mais dans une solution d'huile de pétrole fraîchement distillée, saturée à + 140°, il se dépose par le refroidissement. D'après l'analyse de *Lewy*, il se compose de :

	Trouvé.	Atomes.	Calculé.
Carbone.....	80,11	96	80,04
Hydrogène....	13,35	192	13,30
Oxygène.....	6,34	6	6,66

C'est un acide hydraté, mais on n'en a pas encore déterminé la capacité de saturation.

La cire de canne donne, avec l'acide sulfurique concentré, un sulfacide copulé, qui forme, avec la chaux, un sel assez soluble. Probablement il se produit deux acides semblables, l'un résultant de la base, et l'autre des acides gras.

Cire d'andaquie (*cera de los andaquies*). Cette cire provient d'une espèce d'abeilles, appartenant au genre *melipona* (*favosa?*), et construisant ses ruches dans des creux d'arbre. Elle est recueillie par les tribus d'Indiens qui habitent sur les bords des grands affluents de l'Orénoque et du fleuve des Amazones. On s'en sert en Amérique pour la fabrication des bougies, et il est rare d'en trouver dans le commerce d'Europe. Cette cire a été examinée par *Lewy*. Elle ressemble à la cire d'abeilles ordinaire, a pour poids spécifique 0,917, et, après sa fusion, se solidifie à + 77°. D'après les recherches de *Lewy*, elle se compose de 50 parties de cire de palmier, 45 parties de cire de canne à sucre et 5 parties d'élaïne liquide. En faisant bouillir la cire avec 16 parties d'alcool, on dissout l'élaïne et la cire de canne, tandis que la cire de palmier reste insoluble. La solution se prend en gelée par le refroidissement. On l'agite, on la filtre, et ce qui passe, on le fait de nouveau bouillir pour en séparer des traces de la partie insoluble. En dissolvant la cire de canne dans une petite quantité d'alcool bouillant, on la purifie de la cire de palmier qui accompagne les premières solutions. Quant à la fusion et à la composition en centièmes de ces produits, *Lewy* les trouva parfaitement identiques avec la cire de palmier et la cire de canne. Mais il n'a pas examiné l'élaïne qui reste dans la solution alcoolique après la séparation de la cire de canne. On n'a pas non plus fait d'expériences sur la saponification.

Cire du lait de l'arbre à vache. On l'obtient en évaporant le lait et faisant ainsi coaguler l'albumine. Elle se sépare à l'état fondu, et peut être décantée. Le lait en contient à peu près la moitié de son poids. Par ses propriétés, cette cire approche plus qu'aucune autre de la cire d'abeilles. Elle est d'un blanc tirant un peu sur le jaune, se ramollit à + 40°, et peut alors être pétrie, se fond à + 60°, se dissout dans l'alcool bouillant, d'où elle se précipite par le refroidissement, se saponifie facilement avec les alcalis caustiques, et brûle très-bien à l'état de bougie. Nous revien-

drons sur cette cire, à l'histoire des sucs des plantes laiteuses.

La cire se rencontre, en outre, dans presque toutes les plantes et parties végétales. Elle recouvre l'épiderme des fruits charnus, par exemple, des prunes, ainsi que de beaucoup de feuilles. Elle existe dans les parties vertes des végétaux, savoir, dans les tiges et les feuilles; écrasées et exprimées, ces parties donnent un suc vert : par le repos, la matière verte se dépose; c'est un mélange de cire, de chlorophylle et quelquefois d'amidon. Pour les plantes sèches, on les traite par l'alcool bouillant; par le refroidissement, on obtient le même mélange, mais toujours sali de résine, qu'on peut, dans beaucoup de cas, enlever par le lavage à l'alcool froid. — Il importe de rappeler que le mot *cire* ne signifie pas toujours ici cire d'abeilles, mais qu'il s'applique à toute espèce de graisse cireuse. On peut ainsi facilement confondre les cires avec les graisses; cependant on les distingue les unes des autres dans un tube de verre terminé à un bout : les corps gras répandent une odeur caractéristique d'acrol, indiquant la présence de l'oxyde lipylique. D'un autre côté, on reconnaît les cires à leur composition élémentaire : autant que nous sachions, elles contiennent toujours plus de 78 centièmes de carbone et moins de 8 centièmes d'oxygène.

Pour donner un aperçu de la composition des acides et des bases que nous venons de décrire dans la section précédente, nous allons donner ici une table semblable à celle des autres acides organiques. Nous y avons ajouté les formules dont nous nous sommes servis.

TABLE DES ACIDES ET DES BASES DES CORPS GRAS ET DES CIRES.

ACIDES.

C	H	O	NOMS DES ACIDES.	FORMULES.
5	6	3	Acide lipylique	$\overline{L}$ip.
6	6	3	Acide acrolique	$\overline{A}$cr.
6	8	3	Acide adipique (Laurent)	$\overline{A}$d.
7	10	3	Acide pimélique	$\overline{P}$im.
10	16	3	Acide pyroléique	p$\overline{O}$l.
10	16	4	Acide apelaique	$\overline{A}$pe.
12	22	3	Acide capronique	$\overline{C}$pro.
14	18	7	Acide adipique (Bromeis)	$\overline{A}$d.
14	26	2	Acide sitique	$\overline{S}$it.
14	26	3	Acide aboléique	$\overline{A}$bo.
16	20	3	Acide capranique	$\overline{C}$pra.
18	34	3	Acide pelargonique	$\overline{P}$lg.
20	38	3	Acide caprinique	$\overline{C}$pri.
22	42	3	Acide cocostéarique (St.-Evre)	$\overline{C}$ost.
24	46	3	Acide laurostéarique	$\overline{L}$st.
27	52	3	Acide cocostéarique (Bromeis)	$\overline{C}$ost.
28	54	3	Acide myristéarique	$\overline{M}$st.
30	54	3	Acide moringique	
30	58	3	Acide béénique	$\overline{B}$n.
31	60	3	Acide palmitique	
32	60	3	Acide oléique	$\overline{E}$le.
32	62	3	Acide palmistéarique, ac. cétique	$\overline{P}$lst, $\overline{C}$et.
34	66	3	Acide margarique, ac. paramargarique	$\overline{M}$gr, p$\overline{M}$gr.
34	64	5	Acide ricinélaïdique	
34	66	4	Acide surmargarique	sp$\overline{M}$gr.
34	70	5	Acide piotique	$\overline{P}$tn.
35	54	5?	Acide ricinique	
35	60	5?	Acide ricinostéarique	
35	64	4	Acide olénique	$\overline{O}$le.
35	68	3	Acide cocculostéarique	$\overline{O}$clst.
36	66	3	Acide oléique, ou élaïdique	$\overline{O}$l, $\overline{E}$ld.
36	66	5	Acide ricinoléique	
36	68	4	Acide oléonique, ac. paraoléonique	$\overline{O}$lo, p$\overline{O}$lo.
42	82	3	Acide béhénique	$\overline{B}$hn.
44	60	5	Acide anacardique	$\overline{A}$na.
48	132	5	Acide stéarique	$\overline{S}$tr.
48	136	8	Acide paramargarino-piotique	p$\overline{M}$gr + $\overline{P}$tn.

BASES ET LEURS PRODUITS AVEC L'EAU.

3	4	1	Oxyde lipylique	$\dot{L}$p.
6	14	5	Glycérine	$\dot{\dot{\dot{G}}}$ly.
32	66	1	Oxyde cétylique	$\dot{C}$t.
32	68	2	Éthal	
31	62	1	Oxyde cérique	$\dot{K}$r.
31	64	2	Céraïne	

ÉTHERS (1).

Les corps dont nous allons traiter se rencontrent si rarement dans la nature vivante, qu'ils y sont des exceptions. En général, ce sont des produits de l'art.

Nous venons d'apprendre, dans ce qui précède, que la glycérine, l'éthal et la céraïne sont les produits de transformation des bases organiques qui se sont approprié de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions pour former de l'eau, et qu'on ne les obtient que par la destruction de ces bases. Les corps, au contraire, dont nous allons parler, et que nous appelons *éthers*, s'obtiennent aussi, en quantité notable, par d'autres moyens que par la transformation des bases; et par l'action des acides forts on donne naissance à des halides éthériformes. Sans cette circonstance, cette classe d'halides serait certainement encore inconnue.

Les corps d'où résultent les halides éthériformes sont : l'*alcool de vin*, l'*alcool de bois*, l'*alcool d'amyl* (huile de pommes de terre), et l'*alcool d'œnyl* (acétone). Peut-être en existe-t-il encore beaucoup d'autres; par exemple, parmi les huiles volatiles provenant d'une fermentation, et qu'on a, pour cela, nommées *fermentoles*.

Il aurait été sans doute plus naturel de faire d'abord la description du corps d'où résulte cette oxybase, avant de décrire celle-ci et ses combinaisons. Mais ceci ne serait pas possible sans faire de longues digressions, qui éloigneraient le lecteur de l'objet principal. Ainsi, dans ce Traité, nous avons bien des fois cité l'alcool, l'éther et l'acétone comme des dissolvants, sans que nous ayons eu l'occasion d'en donner d'autres détails. Dans des cas semblables,

(1) Voyez : *Mémoire sur la formation de l'éther sulfurique*, par Dumas et Boullay fils. (Annales de chimie et de physique, t. XXXVI, p. 294.)

Sur la formation de l'éther, par Mitscherlich, (Annales de Poggendorff, t. XXXI, 273.)

De l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et des produits qui en résultent, par Sérullas. (Annales de chimie et de physique, t. XXXIX, p. 152.)

Sur la constitution de l'éther, par Liebig, (Annales de Liebig, t. XLVII, p. 113.)

Sur l'altération qu'éprouve l'éther sulfurique, par Gay-Lussac. (Annales de chimie et de physique, t. II, nouvelle, série p. 98.)

(*Note du traducteur.*)

qui se reproduisent souvent dans un ouvrage de ce genre, il ne reste d'autre moyen que de renvoyer le lecteur, après une courte notice préalable, à l'endroit du livre où il trouvera l'histoire détaillée de la substance mentionnée. C'est ce que nous ferons également ici relativement aux corps qui servent à la préparation de la classe d'halides dont nous allons nous occuper.

Cette classe renferme cinq espèces d'éthers : 1° l'éthyl et les combinaisons de l'oxyde éthylique; 2° les combinaisons de l'élayl; 3° le méthyl et les combinaisons de l'oxyde méthylique; 4° l'amyl et les combinaisons de l'oxyde amylique; 5° l'œnyl et les combinaisons de l'oxyde œnylique.

1. *Éthyl et composés éthyliques.*

La matière qui sert à la préparation de ces produits est l'esprit-de-vin, ou l'alcool proprement dit, liquide que tout le monde connaît, qui, à l'état anhydre, se compose de $C^4 H^{12} O^2$ (ou seulement de la moitié de ces atomes), et qui a beaucoup d'affinité pour l'eau. Lorsqu'il est pur et sans eau, on l'appelle *alcool absolu* ou *anhydre*. Uni à de l'eau, il se nomme toujours alcool; mais les chimistes consciencieux ont soin d'en indiquer la quantité, soit par le volume (alcool de 90 pour cent, de 85 pour cent, etc.), soit par le poids spécifique déterminé à + 15°, et pour lequel on peut consulter les tables que nous donnerons plus loin. Un mélange aqueux qui ne renferme que les deux tiers de son volume d'alcool anhydre s'appelle *esprit-de-vin*, et *eau-de-vie* quand il n'en contient que la moitié de son volume. Nous décrirons l'alcool à l'article *Fermentation vineuse.*

Quand on soumet l'alcool quelque peu concentré, par exemple, de 0,83 à 0,85, à l'action des acides concentrés, il se décompose de manière que $C^4 H^{12} O^2$ perdent 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, pour former un atome d'eau, pendant qu'il reste $C^4 H^{10} O$, qui, à l'état d'une base nommée *oxyde éthylique*, se combine avec l'acide. Si l'acide employé est un hydracide, son hydrogène se portera sur l'oxygène de l'oxyde, pour former de l'eau; et les éléments $C^4 H^{10}$, que nous considérerons comme un radical composé, nommé *éthyl*, entreront en combinaison avec le corps halogène ainsi mis en liberté. Les premiers com-

posés correspondent aux oxysels, et les derniers aux sels haloïdes.

L'oxyde éthylique ainsi produit affecte deux états isomères. Dans l'un de ces états, il se comporte comme la base des halides : dès qu'on essaye de l'isoler de ses combinaisons avec les acides, il reprend les éléments de 1 atome d'eau pour redevenir alcool. Il existe dans l'autre état, quand l'oxyde éthylique se forme à une certaine température, ou quand on le sépare de sa combinaison avec un acide sans employer une base plus forte : tout en conservant la même composition, il offre alors l'aspect d'un liquide mobile, volatile, qui ne se combine plus avec les acides, et qui peut se charger d'eau sans se convertir en alcool. Dans cet état, on le connaît sous le nom d'*éther*, que nous avons souvent cité comme dissolvant.

Le partage de l'alcool en 1 atome d'eau et 1 atome d'oxyde éthylique ou éther ne saurait s'expliquer par un simple effet de l'affinité pour l'eau. Le chlorure calcique fondu, l'hydrate potassique fondu et la baryte sèche sont impuissants à enlever à l'alcool cet atome d'eau pour le transformer en éther ; cette action doit s'effectuer par un corps électro-négatif, tel qu'un acide, ou par un chloride électro-négatif, par exemple, le chlorure antimonique. Le chlorure zincique produit le même effet, mais seulement pendant qu'il se développe du chlorure de zinc basique et de l'acide chlorhydrique libre. Cette transformation de l'alcool en éther repose sur une influence catalytique exercée par l'acide ou corps électro-négatif. Dans quelques cas, ce dernier n'entre pas en combinaison, et l'éther, aussi bien que l'eau obtenue, passent en même temps à la distillation.

Cependant les opinions sont encore partagées sur ce phénomène. Nous allons donner ici un exposé historique des connaissances qui ont été successivement acquises, de manière que chacun pourra asseoir un jugement à cet égard.

Les premières recettes pour la préparation de l'éther ont été données, en 1540, par *Valerius Cordus*, qui lui avait donné le nom d'*oleum vitrioli dulce*. En 1730, *Frobenius* remplaça ce nom par celui d'*éther*, et dirigea de nouveau l'attention des chimistes sur ce corps. De là le nom d'*éther Frobenius*. Plus tard on a proposé le nom de *naphte*, qui appartient à une substance minérale, et qui, par cette raison, n'a jamais été adopté généralement.

La théorie de la formation de l'éther a été le sujet des recherches de chimistes distingués. L'éther ne se produisant qu'avec des acides très-concentrés et de l'alcool fort, *Fourcroy* et *Vauquelin* crurent que sa formation reposait sur l'affinité prédisposante des acides pour l'eau; et qu'en vertu de cette affinité, une partie de l'hydrogène et de l'oxygène de l'alcool se combinaient pour former de l'eau, et les principes restants de l'alcool donnaient ensuite de l'éther comme produit principal. Comme dans l'ancienne méthode pour préparer l'éther, l'acide sulfurique se colorait en noir par des corps susceptibles d'être précipités par l'eau, on crut aussi que ceux-ci appartenaient indistinctement à la formation de l'éther, ce qui fit paraître ce phénomène plus compliqué qu'il n'est réellement. *Gay-Lussac* montra par l'analyse, par l'examen comparé de la composition de l'éther et de l'alcool, qu'en supposant l'oxygène de l'un et de l'autre uni à de l'hydrogène en formant de l'eau, il reste $C^4 H^8$, qu'on pourrait considérer comme 4 atomes de gaz oléfiant $= 4$ atomes $C H^2$. En comparant le poids spécifique de leurs vapeurs, on pourrait constater que l'éther se compose de 4 volumes de $C H^2 + 2$ volumes de vapeur d'eau, et l'alcool égal à 4 volumes de $C H^2$ et 4 volumes de vapeur d'eau. Il suit de là qu'en ôtant à l'alcool la moitié de son eau, on le change en éther ou oxyde éthylique; et en lui ôtant la totalité de l'eau, il reste $4 C H^2$. Tout cela a lieu, comme nous verrons, quand on traite l'alcool pur par l'acide sulfurique; il ne se produit rien autre chose si l'opération est conduite avec soin; le résidu brun qui reste après la distillation n'est donc qu'un produit accidentel, qui ne dépend pas essentiellement de la formation de l'éther.

Ces faits firent naître la théorie dont *Dumas* fut le principal défenseur, savoir: que l'éther et l'alcool sont les hydrates de $C^4 H^8$, le premier avec 1 atome et le dernier avec 2 atomes d'eau. Lorsque ensuite on eut des raisons puissantes pour considérer l'éther comme l'oxyde du radical $C^4 H^{10}$, *Dumas*, *Liebig* et d'autres admirent que l'alcool est l'hydrate de cet oxyde, opinion qu'ils conservent encore. Cependant cette manière de voir ne peut pas être exacte, puisque les corps qui ont la plus grande affinité pour l'eau, comme la baryte ou la potasse anhydre, n'enlèvent pas d'eau à l'alcool, et ne le changent point en éther ou oxyde éthylique. De plus, en comparant cette doctrine avec l'analogie qu'offre la glycérine, l'éthal et la céraïne, qui ne peuvent pas non plus

être dépouillés de leur eau de constitution, on doit se convaincre que l'alcool n'est pas de l'hydrate d'oxyde éthylique, mais un corps tout particulier.

Dabit avait découvert que le résidu obtenu en préparant de l'éther par la distillation d'un mélange de parties égales d'acide sulfurique et d'alcool d'une densité de 0,830, contenait un acide qui n'était pas de l'acide sulfurique, mais qui, selon lui, paraissait contenir du soufre comme radical, et former un degré d'oxydation inférieur à l'acide sulfurique. *Sertürner* croyait avoir trouvé dans ce résidu jusqu'à trois acides, qu'il nommait acides œnothioniques (de οἶνος, vin, et θεῖον, soufre). Après la découverte de l'acide hyposulfurique, *Vogel* et *Gay-Lussac* examinèrent de nouveau l'acide de *Dabit;* et ils conclurent de leurs recherches, que cet acide était de l'acide hyposulfurique combiné avec un corps combustible composé de carbone et d'hydrogène, et qui restait uni à l'acide lorsque celui-ci se combinait avec des bases pour former des sels neutres.

Hennel croyant trouver dans la production de cet acide la clef d'une théorie de la formation de l'éther, il l'examina avec plus de soin, et il fit voir par des preuves irréfragables que l'acide qu'il contenait n'était pas de l'acide hyposulfurique, mais de l'acide sulfurique combiné avec de l'eau et avec un corps composé en centièmes comme le gaz oléfiant; et que ce corps, combiné avec des quantités d'eau plus ou moins grandes, suivant les circonstances, pouvait se dégager, tantôt à l'état d'éther, tantôt à celui d'alcool, en laissant, non pas de l'acide hyposulfurique, mais de l'acide sulfurique entièrement précipitable par des sels barytiques. De ces faits *Hennel* tira la conclusion que la formation de l'éther était due à l'affinité de l'acide sulfurique pour le corps dont il vient d'être question, et en même temps à la production de l'acide nouveau désigné sous le nom d'*acide sulfovinique;* il en inféra en outre que l'influence d'une température plus élevée décomposait cet acide en carbure hydrique, qui, en se combinant avec l'eau de l'acide, produisait de l'éther, tandis que l'acide reprenait l'eau du reste de la liqueur. D'après la théorie de *Hennel*, l'action réciproque de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool produit, d'une part, l'acide nouveau, et d'autre part l'acide sulfurique plus aqueux; et l'acide sulfurique se partage en deux parties ayant pour formules $C^4 H^3 \dddot{S} + \dot{H} \dddot{S}$ et $\dot{H}^3 \dddot{S}$. *Sérullas* confirma ses re-

cherches en prouvant que l'acide sulfovinique n'était pas de l'acide dithionique.

Sur ces entrefaites on avait remarqué que l'acide qui restait dans la cornue, après la séparation de l'éther par la distillation, pouvait de nouveau produire de l'éther quand on y ajoutait de l'alcool récent, et que cette opération pouvait se répéter plusieurs fois; sans épuiser la faculté de l'acide de transformer l'alcool en éther. Cette expérience fit imaginer à *Boullay* père de conduire un filet mince d'alcool dans l'acide restant, et de maintenir l'acide continuellement à la température qu'il avait à la fin de l'opération. De cette manière il vit que l'acide transformait l'alcool en éther, aussi longtemps que le premier de ces liquides pouvait affluer à cette température. Plus tard, cette méthode a été généralement adoptée pour la préparation de l'éther en grand. En vérifiant la méthode de *Boullay*, *Geiger* trouva que l'alcool donnait à peu près la quantité d'éther indiquée par le calcul; mais que l'eau formée lors de la production de l'éther distillait avec celui-ci, et que l'acide sulfurique restant, quoique un peu coloré en jaune, contenait peu ou point d'acide sulfovinique. Ce fait ne s'accordait pas avec la théorie de *Hennel*, car on ne pouvait attribuer aucune action à l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau qu'il ne contenait plus. Dans un travail étendu et bien exécuté sur la formation de l'éther, *Liebig* confirma les résultats de *Geiger*, et il chercha à les rattacher à la théorie de *Hennel* par les arguments suivants : L'alcool, en tombant dans l'acide sulfurique chauffé, fait baisser la température au-dessous de + 124° à la surface de contact; les parties constituantes de l'alcool se séparent de manière qu'il se forme de l'acide sulfovinique et un acide sulfurique plus hydraté. Comme la partie refroidie se mêle avec le reste de l'acide sulfurique, dont la température est au-dessus de + 124°, température à laquelle l'acide sulfovinique ne peut plus exister, celui-ci se décompose en éther qui se dégage, et en acide sulfurique qui enlève 1 atome d'eau à la partie de l'acide sulfurique qui en contient 3. Il restait encore à expliquer comment cette eau pouvait se dégager avec l'éther, puisque la formation de l'éther reposait précisément sur l'affinité de l'acide pour cette eau. *Liebig* crut faire disparaître cette difficulté, en admettant que l'eau se dégageait avec la vapeur d'éther en vertu de sa tension, tout comme, dans la distillation des huiles volatiles

avec l'eau, les huiles se dégagent avec la vapeur d'eau, quoique leur point d'ébullition soit très-élevé. Cette explication est exacte jusqu'à un certain point; elle peut montrer pourquoi une petite quantité d'eau peut se dégager avec la vapeur d'éther, malgré l'affinité de l'acide. Mais si l'opération marche bien, toute l'eau passe avec l'éther à l'état gazeux, et l'acide n'en retient plus lorsqu'une fois il a pris une certaine quantité d'eau. On ne saurait admettre que, depuis cet instant, l'acide agisse par une affinité pour l'eau; et cependant la formation de l'éther continue aussi longtemps qu'on conduit de l'alcool à cette température dans l'acide. Nous pourrions encore rappeler ici que si l'alcool n'était autre chose que de l'hydrate d'éther, cette décomposition en eau et en éther serait tout à fait incompréhensible.

Mitscherlich étudia la formation de l'éther en même temps que *Liebig*. Ses expériences mirent hors de doute le fait que nous venons de citer en dernier lieu, c'est-à-dire que, dans la formation de l'éther, toute l'eau produite par l'alcool se dégage avec l'éther. Elles démontrèrent en outre que l'affinité pour l'eau n'y pouvait être pour rien, et que par conséquent la force agissante devait être la même que celle qui opère la transformation de l'amidon en sucre; en un mot, que l'éthérification était due à la force catalytique. De cette manière, *Mitscherlich* attira une attention plus générale sur les actions de cette force dans la nature organique, dans laquelle on n'avait pas admis son action avant lui, si j'excepte toutefois l'hypothèse que j'avais émise, que peut-être l'action du ferment, dans la production de l'alcool et de l'acide carbonique au moyen du sucre, était de cette nature. Cependant *Liebig* tenta de prouver plus tard que l'éthérification ne pouvait être attribuée à cette force, en citant à l'appui de son opinion l'expérience suivante : Qu'on mêle, dans un vase de verre pouvant être fermé hermétiquement, 100 parties d'acide sulfurique concentré, 40 parties d'eau et 40 parties d'alcool; qu'on bouche le vase, et qu'on l'expose pendant plusieurs heures à une température de + 140°, à laquelle l'éthérification s'effectue le plus rapidement; qu'on laisse refroidir le vase, et qu'on l'ouvre ensuite : on ne trouvera pas même assez d'éther formé pour qu'il devienne sensible à l'odorat. Mais cette expérience démontre seulement que si une pression élevée s'oppose au dégagement de l'éther, celui-ci reste combiné avec l'acide sulfurique à l'état d'acide sul-

fovinique, jusqu'à ce que la température s'élève assez pour que l'acide sulfurique et les parties constituantes de l'alcool réagissent entre eux. La force catalytique n'exclut pas l'affinité de l'acide sulfurique pour l'éther formé, mais elle explique la manière dont l'éther peut être formé à une température à laquelle cette affinité ne s'exerce pas sous la pression ordinaire. Quant au fait que les bases fortes ne décomposent pas l'alcool en eau et en éther, *Liebig* l'explique en admettant que la séparation ne tient pas seulement à l'affinité de l'acide pour l'eau, mais principalement à celle que cet acide manifeste pour l'éther. Mais cette objection n'est pas non plus valable, car l'acide hydrofluoborique donne de l'éther par la distillation avec l'alcool, sans qu'il se forme de produit analogue à l'acide sulfovinique. L'acide chlorhydrique, qui n'a pas d'affinité pour l'éther et qui ne s'y combine pas, forme cependant de l'éther, lorsqu'on ajoute un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool à un acide plus faible, dépourvu par lui-même de la force catalytique.

Cette circonstance prouve que l'opération a deux périodes : dans la première s'effectue le dédoublement de l'alcool en oxyde éthylique et en eau ; dans la seconde a lieu la fixation de l'oxyde éthylique par un acide. L'une est déterminée par l'acide chlorhydrique, et l'autre par l'oxacide plus faible. Beaucoup d'acides organiques sont trop faibles pour provoquer le dédoublement de l'alcool en oxyde éthylique et en eau ; c'est pourquoi, dans le but d'en amener la combinaison avec l'oxyde éthylique, on les dissout dans l'alcool, et on y dirige du gaz acide chlorhydrique, ou l'on y ajoute de l'acide sulfurique concentré. L'oxyde éthylique, nouvellement produit, se combine plus facilement avec l'oxacide qu'il n'est réduit par l'acide chlorhydrique, de manière à amener la combinaison de l'éthyl avec le chlore ; et l'acide sulfurique, comme nous le verrons plus bas, a, par exception, si peu d'affinité pour l'oxyde éthylique, qu'il l'abandonne à une certaine température. C'est là-dessus que se fonde la préparation de l'éther. Les acides hydroborofluorique et perchlorique produisent également de l'éther, sans rester dans la cornue en combinaison avec l'oxyde éthylique.

Les chlorures antimonique et zincique solides, en dissolution dans l'alcool, donnent aussi de l'éther par la distillation. *Masson* et *Mitscherlich* ont particulièrement étudié l'action du chlorure zincique. *Masson* trouva que tant que le point d'ébullition ne dépasse

pas + 130°, la liqueur alcoolique ne fait que se concentrer; mais, au-dessus de cette température, il se mêle de l'éther à l'alcool qui passe. A + 140°, on n'obtient plus que de l'éther, mêlé d'acide chlorhydrique et d'eau. A + 160°, l'éther lui-même est catalysé : $C^4 H^{10} O$ se change en 1 atome d'eau et en 1 atome d'un corps oléagineux, volatil, $= C^4 H^8$, qui passe, accompagné d'eau et d'acide chlorhydrique. Évidemment ce n'est pas l'affinité du chlorure zincique pour l'eau qui change l'alcool en éther : il se produit de l'oxyde zincique, qui s'unit à du chlorure zincique, et de l'acide chlorhydrique libre, qui détermine la catalyse; à la température élevée où cette catalyse a lieu, il se forme de l'éther libre et non pas de l'oxyde éthylique, qui aurait donné naissance à du chlorure éthylique. Le même effet se produit encore plus facilement avec le chlorure antimonique, si remarquable par la tendance qu'il a à former du chlorure d'antimoine basique et de l'acide chlorhydrique libre. Les expériences de *Mitscherlich* montrent qu'en employant du chlorure zincique et de l'alcool tout à fait anhydres, la catalyse ne s'établit que lorsque, par suite de la concentration, le point d'ébullition de la liqueur s'est élevé à + 200°. Mais alors commence le développement simultané du chlorure de zinc basique, de l'acide chlorhydrique et de l'éther. Cette transformation marche rapidement à + 220°; mais, au-dessus de cette température, il se manifeste le composé oléagineux non oxygéné. Ces expériences font donc voir d'une manière évidente que le changement de l'acool en éther ne dépend pas de l'affinité du chlorure zincique pour l'eau, et que la catalyse part de l'acide chlorhydrique.

Les acides organiques sont, en général, dépourvus de la force catalytique, propre à former avec l'alcool des combinaisons éthyliques aux degrés de température convenables. En distillant la solution, l'alcool passe, et l'acide reste. Mais *Gaultier de Claubry* a montré qu'en maintenant l'acide à une température de + 140° à 150°, et y faisant tomber goutte à goutte de l'alcool anhydre, on obtient, à la distillation, un mélange d'alcool, de combinaison éthylique avec l'acide, et d'eau. On n'a pas encore essayé de faire passer la vapeur d'alcool anhydre à travers un tube contenant l'acide et chauffé à la température indiquée, opération qui cependant pourrait être très-avantageuse. Plus loin nous ferons connaître quelques cas où des acides organiques, même faibles,

produisent des combinaisons éthyliques sans le concours d'un acide minéral ou d'une température supérieure à celle de l'alcool bouillant; mais ceci peut tenir à la facilité avec laquelle l'acide échange l'eau basique qui n'entre pas dans la combinaison éthylique.

Oxyde éthylique et éther.

Nous avons déjà dit que ce corps a deux modifications isomériques, dans l'une desquelles, jouant le rôle d'une base, il ne peut pas être isolé : devenu libre, il se change aussitôt en éther, comme l'oxyde lipylique se change en glycérine, et l'oxyde cétylique en éthal. La même difficulté que présentent les oxydes lipylique et cétylique pour leur séparation par les bases fortes, se retrouve ici; dans la plupart des cas, il faut faire usage d'une action prolongée, ou de la température de l'ébullition. L'acide se combine avec la base forte (alcali), pendant qu'il se forme de l'alcool dans la liqueur, lequel s'en va par la distillation. Dans cette opération, on n'obtient jamais la modification indifférente, appelée *éther*.

Pendant longtemps on a regardé ces deux modifications comme identiques, et beaucoup de chimistes sont aujourd'hui dans cette opinion. *Couerbe* établit, en 1838, la théorie d'après laquelle ce sont là deux modifications isomériques, la modification basique étant l'oxyde d'éthyl $= C^4 H^{10} + O$, et la modification neutre, l'hydrate de l'huile de vin $= C^4 H^8 + \dot{H}$. *Mitscherlich* adopte cette théorie, qui est d'ailleurs confirmée par tout ce que nous savons relativement à l'éther.

L'oxyde étylique, comme base, étant inconnu à l'état isolé, nous ne pouvons parler que de ses combinaisons.

Éther (*éther sulfurique*, *oxyde éthylique indifférent* ou *neutre*). Pendant longtemps on le préparait pour les besoins de la pharmacie par la distillation d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool. Comme ce mode de préparation est encore indiqué dans la plupart des pharmacopées, je vais le décrire ici, bien qu'on le remplace de plus en plus par le procédé de *Boullay*.

On mêle parties égales d'alcool d'une densité de 0,830, et d'acide sulfurique d'une densité de 1,85 à + 20°. A cet effet, on com-

mence par introduire l'alcool dans une cornue tubulée, suffisamment spacieuse, et on imprime au liquide un mouvement giratoire, de manière à ce que l'alcool se tourne autour d'une cavité conique qui se forme dans son centre; on fait ensuite tomber l'acide sous forme d'un filet mince dans cette cavité, en entretenant toujours le mouvement de l'alcool. Le liquide s'échauffe jusqu'à + 70°, et quelquefois même au delà; on adapte à la cornue un récipient volumineux; on dispose la cornue dans un bain de sable chaud, et on favorise la distillation par une douce chaleur. La formation de l'éther n'a lieu qu'à une certaine température. Si on laisse refroidir le mélange, et qu'on le chauffe ensuite lentement au bain-marie, il distille une grande quantité d'alcool non altéré, avant que le liquide ait atteint la température à laquelle l'éther commence à se former. — Le récipient doit être très-spacieux, et on doit avoir soin de le refroidir artificiellement. Il convient aussi d'employer un récipient dont la tubulure soit sous forme d'un tube tourné vers le bas, que l'on fait entrer, au moyen d'un bouchon percé, dans un flacon. Il est nécessaire que ce bouchon ferme parfaitement bien. Le produit de la distillation se rassemble alors dans ce flacon, qu'on peut facilement remplacer par un autre. Il faut chauffer très-modérément et avec précaution, et la liqueur doit être entretenue à une ébullition douce et uniforme. L'éther, qui se condense dans le col de la cornue et dans le récipient, forme des stries particulières; et dès que ces stries cessent de paraître, on retire le feu; car à cette époque tout l'éther que pouvait fournir cette portion d'alcool a distillé. Si l'on continue l'opération, l'appareil ne tarde pas à se remplir d'une fumée blanche qui dégage une odeur d'acide sulfureux, et on voit paraître de nouvelles stries, qui diffèrent cependant des premières en ce qu'elles affectent plutôt la forme de gouttes oléagineuses; celles-ci distillent, et se réunissent dans le récipient en une couche de liquide qui occupe le fond du vase. Ce liquide est de l'huile douce du vin (dont il sera question plus loin), qui se sépare de l'acide sulfovinique au moment où celui-ci commence à se décomposer. Lorsqu'on prépare de l'éther, on doit éviter, avec le plus grand soin, qu'il ne se forme de cette huile.

Voici la théorie de cette opération. Quand on mêle de l'acide sulfurique avec de l'alcool, il se forme d'une part de l'acide sulfurique plus aqueux, et de l'autre de l'acide sulfovinique. Lorsqu'on

fait bouillir le mélange, il se forme d'abord de l'éther par l'action catalytique de l'acide sur une partie d'alcool. Après que cet éther s'est dégagé, la température du mélange s'élève jusqu'au point d'ébullition qui appartient à ce mélange. A cette température l'acide sulfovinique, composé d'éther et d'acide sulfurique, commence à abandonner l'éther, qui, exposé à cette température et à l'action continuelle de la force catalytique de l'acide sulfurique, se transforme partiellement en huile de vin et en eau, qui distillent avec l'éther; mais alors il entre aussi en jeu des affinités électives, une partie de cette huile de vin perd une portion de son hydrogène, qui s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, avec dégagement d'acide sulfureux, et en même temps il se forme dans l'acide un corps noir, non volatil, qui reste dissous, et qui, à la fin de l'opération, peut être précipité par l'eau.

La meilleure méthode pour préparer l'éther consiste à faire arriver l'alcool, sous forme d'un filet mince, dans l'acide préalablement chauffé jusqu'à la température à laquelle la formation de l'éther a lieu. Si l'acide avait un poids spécifique de 1,85, la réaction serait trop violente, et l'éther se transformerait en gaz carbure dihydrique. Il est donc nécessaire d'étendre l'acide avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ait atteint une densité d'environ 1,78. Mais comme on croit qu'il est plus avantageux d'étendre l'acide au moyen de l'alcool, on mêle 3 parties d'acide avec 2 parties d'esprit-de-vin de 0,83, on distille une partie de l'éther que donne ce mélange, et on y fait ensuite arriver l'alcool par un tube très-mince, qui passe à travers la tubulure de la cornue, et s'ouvre bien au-dessous de la surface de la liqueur. Ce tube est le prolongement de la branche plus longue d'un siphon métallique, dont la branche plus courte plonge dans un flacon plein d'alcool. La branche plus longue du siphon est munie d'un robinet, qui permet de diminuer ou d'augmenter la quantité d'alcool qui arrive dans la cornue. Il convient de faire passer les produits de la distillation à travers un appareil réfrigérant en étain pur, et de les recevoir dans un flacon de verre.

Quand on fait cette opération en grand, on chauffe le mélange d'alcool et d'acide dans un grand vase de plomb, au bain de chlorure calcique. L'ouverture du vase de plomb est hermétiquement fermée par un couvercle traversé par deux tubes, dont l'un conduit l'alcool dans l'acide, et l'autre les vapeurs dans un appareil réfrigérant, qui condense le produit de distillation. L'appareil est

disposé de façon que les tubes, passant par un mur, vont se rendre dans une chambre voisine, où se trouvent le réservoir d'alcool et le réfrigérant. On prévient ainsi les dangers d'incendie.

En opérant ainsi, on n'obtient ni acide sulfureux ni huile douce du vin; la liqueur de la cornue reste limpide, et prend une couleur jaune brunâtre. Le résidu dans la cornue donne de l'éther aussi longtemps qu'on laisse affluer de l'alcool. Il ne contient pas d'acide sulfovinique. Cependant celui-ci se forme dans le commencement, lorsqu'on opère le mélange de l'alcool et de l'acide; mais l'éther en est bientôt chassé par l'eau qui se produit lorsque l'alcool, amené après, se transforme en éther, et qui est retenue par l'acide jusqu'à ce que celui-ci se soit emparé d'une certaine quantité d'eau, qui n'augmente ni ne diminue plus pendant tout le reste de l'opération.

Les phénomènes qui accompagnent la production de l'éther dans la méthode précédente ont été étudiés avec tant de précision par *Mitscherlich*, et les résultats obtenus par ce chimiste sont si instructifs, que je vais encore les rapporter ici.—Il verse 50 parties d'alcool anhydre dans un vaisseau distillatoire, et il ajoute ensuite 100 parties d'acide sulfurique, obtenu en mêlant 5 parties d'acide sulfurique concentré avec 1 partie d'eau, et par conséquent composé d'un peu plus de 2 atomes d'eau sur 1 atome d'acide sulfurique. Le col du matras est traversé par un tube de verre communiquant avec un flacon rempli d'alcool anhydre, qui se trouve à côté. Un robinet permet de diriger l'écoulement de l'alcool à volonté. Le tube de verre ne descend pas précisément jusqu'au fond du matras. Une autre ouverture livre passage à un thermomètre, qui rend l'expérience plus instructive. Cela posé, on chauffe le mélange, et on fait monter lentement la température jusqu'à + 140°; on observe alors le niveau du liquide, et on fait arriver un filet mince d'alcool. On entretient le feu de manière que l'ébullition du liquide ne discontinue pas, et l'écoulement de l'alcool est réglé de façon que le niveau du liquide reste toujours le même. On refroidit et on recueille les produits de la distillation, ce qui exige qu'ils traversent un tube rafraîchi par un filet d'eau, comme cela se pratique dans les appareils réfrigérants ordinaires. Le produit de la distillation forme deux couches; et en déterminant le poids spécifique du mélange, on trouve que celui-ci est d'abord = 0,780, ensuite 0,788, et qu'il augmente graduelle-

ment jusqu'à 0,798, mais qu'il ne dépasse pas cette limite, si l'expérience se fait d'une manière convenable. La quantité d'alcool que le liquide du matras peut transformer en éther est limitée. Le poids spécifique du liquide ou plutôt du mélange des deux couches est exactement égal à celui de l'alcool, ce qui montre qu'on a recueilli les parties constituantes de l'alcool, et qu'aucune de ces parties n'a été retenue dans le matras. Le moindre poids spécifique que le liquide possède dans le commencement tient à ce que, à + 140°, l'acide sulfurique peut retenir un peu plus d'eau qu'on n'y en a ajouté d'abord. Ce fait porte à présumer que le corps réellement *catalysant* est composé de 1 atome d'acide sulfurique et de 3 atomes d'eau, de sorte qu'il doit passer d'abord de l'éther sans l'eau, jusqu'à ce que l'acide soit dilué à ce point. Le plus léger des deux liquides qui distillent contient l'éther avec un peu d'alcool et d'eau, et l'autre est formé de l'eau qui vient de se produire, et d'un peu d'alcool, dont on ne peut empêcher l'évaporation avec les vapeurs d'éther et d'eau; cette eau renferme en outre une petite quantité d'éther. D'après les expériences de *Mitscherlich*, on obtient à peu près 65 parties d'éther, 17 parties d'eau et 18 parties d'alcool. Cependant la quantité de ce dernier corps dépend entièrement de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle l'opération s'effectue; elle augmente quand l'opération marche vite, et elle diminue dans le cas contraire. D'après le calcul, on devrait obtenir 65 parties d'éther et 15,4 d'eau. L'expérience ne peut guère donner de résultat plus approché que celui qui a été obtenu par *Mitscherlich*. D'après les expériences de ce chimiste, si l'on néglige de diluer l'acide sulfurique avant l'opération, l'éther qui passe se maintient plus longtemps au-dessous du poids spécifique 0,798, qu'il acquiert cependant à la fin. Si l'on étend préalablement l'acide, par exemple, des $\frac{2}{3}$ de son poids d'eau, il passe d'abord un alcool dilué d'une densité de 0,926; mais à la fin la densité s'abaisse jusqu'à 0,798. Le liquide qui passe avant ce terme est d'abord exempt d'éther, mais ensuite la quantité de ce corps augmente à mesure que le poids spécifique diminue. Lorsqu'on opère sur un mélange d'acide sulfurique avec un excès d'alcool, il distille d'abord de l'alcool jusqu'à ce que le point d'ébullition ait atteint + 126°; à cette température il commence à passer de l'éther, et la quantité qu'on en obtient est la plus grande entre + 140° et + 150°. A 160° il commence à se dégager de l'acide

sulfureux, mais il passe encore de l'éther en proportion décroissante jusqu'à + 200°.

On emploie différents moyens pour purifier les produits de ces opérations. L'éther préparé par l'ancien procédé est souillé d'huile du vin et d'acide sulfureux : il contient en outre une portion d'alcool. On l'agite avec de l'eau qui s'empare de l'alcool; et si l'on mêle l'eau avec de l'hydrate calcique, l'acide sulfureux se trouve enlevé en même temps. On commence donc par agiter l'éther avec un volume d'eau égal au sien, et mêlé avec de l'hydrate calcique; ensuite on le décante, et on l'agite avec un volume d'eau pure égal au sien; on le décante de nouveau, on le verse dans une cornue contenant du chlorure calcique en poudre grossière, et on en distille un tiers à une douce chaleur. *Gay-Lussac* a recommandé d'agiter l'éther d'abord avec deux fois son volume d'eau, puis avec de la chaux anhydre, avec laquelle on le laisse en contact pendant 12 à 14 jours, et de distiller ensuite un tiers de l'éther. — Les deux derniers tiers consistent en éther qui contient un peu d'alcool, raison pour laquelle il convient de le recueillir à part.

Si, en préparant l'éther d'après le procédé de *Boullay*, on fait arriver dans l'acide une quantité d'alcool trop grande, on obtient de l'éther contenant beaucoup d'alcool. Si on l'agitait dans cet état avec de l'eau, on en perdrait une quantité notable, parce que l'éther est plus soluble dans l'eau alcoolique que dans l'eau pure. On le distille dans une cornue, par la tubulure de laquelle passe un thermomètre. On continue la distillation jusqu'à ce que le thermomètre marque + 80°. On change alors de récipient. Les produits qui distillent ensuite et qu'on recueille contiennent encore une quantité assez notable d'éther, que l'on n'en peut cependant séparer sans perte. C'est pourquoi il est avantageux d'employer ces derniers produits à la place d'alcool, quand on veut de nouveau préparer de l'éther. Ils fournissent une plus grande quantité d'éther que l'alcool pur. Au lieu de cornue tubulée, on peut se servir du bain-marie, en ayant soin d'interrompre la distillation aussitôt que la température de ce dernier est de + 85° à 90°. La portion qui passe quand la température du liquide dans la cornue est montée à + 80°, ou celle de l'eau du bain-marie de + 85 à 90°, est, au contraire, traitée successivement par de l'eau et par du chlorure calcique, comme nous l'avons dit précédemment. En conduisant bien l'opération, on peut ainsi obtenir, avec de l'al-

cool de 0,90, 62 ½ p. cent d'éther, et 69 p. cent avec de l'alcool anhydre.

L'éther, tel qu'on l'obtient d'après les procédés de préparation et de purification qui viennent d'être indiqués, jouit des propriétés suivantes : il est incolore, très-fluide, d'une odeur particulière, forte et pénétrante, d'une saveur d'abord âcre, brûlante et douceâtre, puis fraîche. Il n'offre ni des réactions acides ni des réactions alcalines, ne conduit point l'électricité, et réfracte fortement la lumière.

D'après *Th. de Saussure*, la densité de l'éther est de 0,7155 à la température de + 20°, comparée à la densité de l'eau à la même température. Suivant *Gay-Lussac*, elle est, comparativement à celle de l'eau au maximum de densité, de 0,69739 à + 55°,66, de 0,71192 à + 24°,77, de 0,7154 à + 20°, et de 0,7237 à + 12°,5. Les deux dernières densités, comparées à celle de l'eau à la même température, sont de 0,71654 à +20°, et de 0,7240 à + 12°,5. Suivant *Dumas* et *Boullay jeune*, sa densité est de 0,713 à + 20°.— L'éther est un des liquides les plus volatils ; il bout, suivant *Gay-Lussac*, à + 35°,66 sous une pression de 0^{m},76, et, suivant *Dumas*, à +34° sous une pression de 0^{m},745. Du reste, les données sur son point d'ébullition varient un peu : *Despretz* l'a fixé à + 35°, *Munke* à + 36°, et *Dalton* à + 35°,55. Ces différences peuvent tenir à la pureté plus ou moins grande de l'éther, à des pressions variables de l'atmosphère, à la forme et à la nature des vases dans lesquels on fait bouillir l'éther; car le point d'ébullition de celui-ci change aussi comme celui de l'eau, quand on y introduit des corps pulvérulents; et enfin à la plus ou moins grande exactitude avec laquelle le thermomètre a été gradué, et qui produit très-souvent de petites différences dans les observations thermométriques. Cette volatilité de l'éther fait qu'il se vaporise rapidement, et se refroidit fortement par suite de cette évaporation. La tension de l'éther se rapproche beaucoup de celle de l'eau, quand on compare ces deux liquides à un même nombre de degrés au-dessus ou au-dessous de leur point d'ébullition; ce fait a d'abord conduit à présumer que tous les liquides volatils présentaient sous ce rapport la même concordance. A la température de + 18°, la vapeur d'éther fait équilibre à une colonne de mercure de 0^{m},38, c'est-à-dire à la moitié de la colonne barométrique. A +35°,66, la vapeur d'éther pèse 2,586, suivant *Gay-Lussac*. Le volume de l'éther

éprouve, par l'action de la chaleur, des variations plus grandes que celui de l'alcool. *Gay-Lussac* a déterminé ces variations; les résultats de ces observations se trouvent réunis dans la table suivante (1) :

NOMBRE DE DEGRÉS AU-DESSOUS DE 35°,66.	CONTRACTION EN MILLIÈMES du volume de l'éther à 35°,66.	DIFFÉRENCES.
0	0,00	8,15
5	8,15	8,02
10	16,17	7,99
15	24,16	7,67
20	31,83	7,31
25	39,14	7,28
30	46,42	5,64
35	52,06	6,71
40	58,77	6,71
45	65,48	6,35
50	72,01	6,37
55	74,38	

Si l'on refroidit l'éther jusqu'à — 31°, il commence à cristalliser en lames blanches et brillantes, et à — 44° il se présente sous forme d'une masse solide, blanche, cristalline : cependant l'éther

(1) La construction de cette table, séparée du contexte, présente quelque chose de singulier. *Gay-Lussac*, en prenant pour unité leur volume à la température de l'ébullition, compara l'eau, l'alcool, le sulfide carbonique et l'éther, au moment où l'attraction est égale à la répulsion dans les différentes molécules relativement aux contractions que subit le volume de ces corps à des degrés également inférieurs au point d'ébullition. Cette comparaison ne conduisit pas à la découverte d'un rapport général; mais, en nous apprenant ainsi l'inégalité de dilatation de ces liquides, on arriva à ce résultat intéressant, que le sulfide carbonique, à un nombre égal de degrés au-dessus du point d'ébullition, se dilate presque comme l'alcool, et que son volume à l'état liquide est à son volume de vapeur exactement dans le même rapport que l'alcool. *Gay-Lussac* prévient que, dans cette table, on n'a pas fait la correction de la dilatation du verre, de même qu'on n'a pas fait la correction de ce qui restait, par la contraction du liquide, dans le verre au-dessus; mais qu'on pouvait admettre qu'il y avait là compensation.

entièrement privé d'eau et d'alcool ne devrait se congeler qu'à une température beaucoup plus basse.

L'éther s'enflamme facilement, même à une certaine distance d'un corps en combustion; on peut également l'enflammer par l'étincelle électrique. Il brûle avec une flamme luisante et fuligineuse, sans laisser de résidu. La vapeur d'éther, mêlée avec dix fois son volume de gaz oxygène, brûle avec une explosion violente, en absorbant 6 volumes de gaz oxygène, et donnant naissance à 4 volumes de gaz acide carbonique. Si le gaz oxygène ou l'air atmosphérique renferme plus du tiers de son volume d'éther, la combustion est incomplète lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique à travers le mélange d'oxygène et l'éther, et le mélange d'air et d'éther reste intact.

A une température d'environ + 150°, l'éther subit dans l'air une espèce de combustion dans laquelle il ne se forme ni de l'eau ni de l'acide carbonique, mais des produits d'une composition différente et plus compliquée. Quand on laisse tomber, dans l'obscurité, de l'éther goutte à goutte sur une brique chauffée de + 150° à 160°, on voit s'élever une flamme bleue, peu lumineuse, accompagnée de l'odeur de la substance qui se produit sur le fil de platine dans la lampe de *Davy*. Le même phénomène se produit, mais d'une manière moins prononcée, lorsque dans l'obscurité on laisse tomber de l'éther goutte à goutte sur de l'eau qui vient de bouillir.

L'éther qui a été en contact avec l'air atmosphérique contient, suivant *Döbereiner*, 15 p. cent de son volume de gaz *nitrogène*; mais il ne renferme point de gaz oxygène, car ce dernier se combine chimiquement avec l'éther.

Le *soufre* se dissout facilement dans l'éther, même à froid. La dissolution est incolore; son odeur et sa saveur y font reconnaître du gaz sulfide hydrique. On peut la mêler avec une petite quantité d'eau sans qu'elle abandonne du soufre. Elle contient environ 0,013 de soufre. A l'air, elle s'acidifie, et quand on l'évapore elle laisse le soufre sous forme d'aiguilles. L'éther dissout un peu plus de *phosphore*, savoir, 2 $\frac{2}{3}$ pour cent de son poids. La dissolution est incolore, et dans l'obscurité elle est lumineuse. A l'air elle s'acidifie, et quand on la mêle avec de l'eau ou avec de l'alcool, elle abandonne du phosphore; si, après en avoir distillé la moitié de l'éther, on laisse lentement refroidir le résidu, le phos-

phore s'en dépose en cristaux. Le *chlore* gazeux, mêlé avec de la vapeur d'éther et enflammé, produit une légère détonation, accompagnée d'un dépôt de charbon. Si, après avoir enflammé de l'éther, on l'introduit dans du gaz chlore, il continue à brûler, en laissant déposer une grande quantité de charbon. L'éther absorbe le gaz chlore, et s'y transforme en éther chloré, dont il sera question plus loin. L'*iode* se dissout dans l'éther; dans la dissolution, qui est brune, il se forme peu à peu de l'acide iodhydrique. L'éther dissout le *brome* avec beaucoup d'avidité; il enlève même ce corps à l'eau, en prenant une couleur rouge jaunâtre. La potasse caustique, mise en contact avec la dissolution éthérée, s'empare du brome. Une dissolution de brome dans l'éther, abandonnée pendant quelques jours à elle-même, perd sa couleur; elle contient alors de l'éther bromé et de l'acide bromhydrique. L'éther absorbe le gaz ammoniac en abondance.

L'éther se dissout dans une certaine quantité d'eau; 9 parties de celle-ci en dissolvent 1 d'éther; la dissolution est d'une densité de 0,95, et à + 40° elle bout, et abandonne l'éther qui distille. Réciproquement l'éther dissout aussi $\frac{1}{36}$ de son poids d'eau, en sorte que l'éther qui a été agité avec de l'eau contient de l'eau, dont on le débarrasse en le distillant sur du chlorure calcique.

Le *gaz oxyde nitrique* est absorbé par l'éther; 1 volume d'éther absorbe 5 volumes de gaz *cyanogène*. L'éther dissout l'acide *hydrocyanique* sans subir d'altération, et l'acide se conserve dans cette dissolution sans être décomposé.

Les alcalis n'exercent qu'une faible action sur l'éther; mais quand on les fait agir sur ce liquide simultanément avec l'air, ils déterminent, surtout à l'aide d'une légère chaleur, une formation rapide d'acide acétique, qui s'unit à l'alcali. Quand on traite l'éther en vase clos par l'hydrate potassique ou calcique sec, il prend une odeur désagréable, et dissout une petite quantité d'alcali. Le gaz ammoniac est absorbé en abondance par l'éther.

Les métaux faciles à oxyder, tels que le plomb, le zinc, le fer, l'étain, s'oxydent peu à peu quand on les conserve longtemps dans l'éther, et se convertissent en acétates. L'or, l'argent, le cuivre, le bismuth, n'y déterminent aucun changement. Le potassium et le sodium s'oxydent lentement, en dégageant du gaz hydrogène.

L'éther dissout différents sels, par exemple, des sels uraniques,

ferriques, auriques, etc., ainsi qu'on l'a vu à l'histoire de ces sels.

Parmi les *produits organiques*, l'éther dissout principalement les huiles grasses et les huiles volatiles, plusieurs résines (toutes les résines ne s'y dissolvent pas), et quelques autres matières organiques, par exemple, le caoutchouc, plusieurs alcalis végétaux, etc. En parlant de ces corps, j'ai fait connaître l'action que l'éther exerce sur eux. Dans tous ces cas l'éther n'agit que comme dissolvant.

L'éther peut être mêlé en toute proportion avec l'*alcool*. Ces mélanges ont la saveur et l'odeur de l'éther, et la présence de l'alcool ne se reconnaît qu'en ce que la densité du liquide est plus grande et son point d'ébullition plus élevé que ceux de l'éther pur. On emploie en médecine, sous le nom de liqueur d'*Hoffmann*, un mélange de 2 parties d'alcool de 0,83 et de 1 partie d'éther de 0,72. *Dalton* a déterminé les densités de différents mélanges d'éther à 0,72 et d'alcool à 0,83, à la température de + 20°. Voici les résultats de ses expériences :

Éther en centièmes du poids.	Densité à + 20°.
90	0,732
80	0,744
70	0,750
60	0,768
50	0,780
40	0,792
30	0,804
20	0,816
10	0,828

Ainsi une densité de 0,800 correspond au mélange de 2 parties d'alcool et de 1 partie d'éther, qui se trouve prescrite par le Codex suédois (1).

La combinaison de l'éther avec l'alcool est décomposée par l'eau, qui s'empare de l'alcool, tandis que l'éther se rend à la surface du liquide. Mais l'eau ne peut opérer de séparation quand le volume de l'éther ne dépasse pas le $\frac{1}{5}$ de celui du mélange : car il

(1) Autrefois on se procurait cette dissolution d'éther dans l'alcool, en distillant 2 parties d'alcool avec 1 partie d'acide sulfurique; mais la proportion d'éther variait toujours dans le liquide ainsi obtenu.

faudrait alors employer une quantité d'eau tellement grande, que l'éther se dissoudrait, ce qui arriverait d'autant plus facilement que la faculté dissolvante de l'eau est augmentée par la présence de l'alcool dans le mélange. L'éther forme-t-il au contraire le $\frac{1}{4}$ du mélange? on peut en séparer une partie en agitant ce mélange avec un volume d'eau égal au sien; une plus grande quantité d'eau dissoudrait tout l'éther. Du reste, l'éther est séparé d'autant plus complétement et par une quantité d'eau d'autant plus petite, qu'il contient moins d'alcool.

Relativement à la doctrine de la composition rationnelle de l'oxyde éthylique, nous renvoyons au tome V.

L'oxyde éthylique, ainsi que l'éther, a pour composition :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	4	64,915
Hydrogène.	10	13,481
Oxygène..	1	21,604

Poids atomique, = 462,88. Formule : $C^4H^{10}O$ = Ae. Nous avons déjà dit que *Gay-Lussac* a trouvé la densité de la vapeur d'éther = 2,586. Après la combinaison des 15 volumes des atomes simples pour former 2 volumes de vapeur d'éther, la densité calculée de cette dernière est 2,5578, et le volume de vapeur correspondait à 1 atome d'oxyde éthylique. Plus bas, nous ferons voir que l'atome de l'éthyl représente aussi 2 volumes de vapeur; de là il suit que la vapeur d'éther est composée de 2 volumes de vapeur d'éthyl et de 1 volume d'oxygène, condensés en 2 volumes.

Nous ne connaissons jusqu'à présent qu'une seule combinaison de l'éther, savoir, celle qu'il forme avec le chlorure stannique. Elle fut découverte en 1840 par *Kuhlmann*, et, plus tard, *Lewy* la décrivit avec détail et l'analysa. On l'obtient en versant de l'éther anhydre sur du chlorure stannique anhydre : le composé cristallise en tables rhomboïdales, brillantes, bien formées, et sublimables sans changer de composition. Il se dissout dans un excès d'éther, et cristallise de nouveau quand on évapore la liqueur sur de l'acide sulfurique. Il est représenté par la formule $Sn\,Cl^2 + Ae$. Par l'addition de l'eau l'éther se sépare, pendant qu'il se produit une combinaison stannique du chlorure stannique avec l'eau. Très-probablement l'éther forme des combinaisons analogues

avec d'autres sels anhydres, dont il remplace, comme l'alcool, l'eau de cristallisation. Ce fait de la séparation directe de l'éther par l'addition de l'eau, sans production d'alcool, prouve évidemment que l'éther et l'oxyde éthylique ne sont pas un seul et même corps.

Transformations de l'éther. 1. Au contact de l'*air*, l'éther s'altère peu à peu; il en absorbe l'oxygène, et se convertit graduellement en acide acétique et en eau. Ce changement s'opère plus promptement à l'aide de la chaleur, et il se forme de l'acide acétique lorsqu'on fait simplement bouillir l'éther au contact de l'air. La présence de cet acide ne peut pas être découverte de suite, parce qu'il se combine avec l'éther non décomposé, de manière à donner naissance à de l'éther acétique. L'éther ne commence à offrir des réactions acides que quand ce changement a fait des progrès. On conçoit, d'après cela, qu'il est difficile de conserver l'éther de manière qu'il ne s'y forme pas d'éther acétique. Il doit être enfermé dans des vases pleins et bien bouchés, qu'on place dans un endroit frais. *Gay-Lussac* a trouvé que l'éther pur, qui avait séjourné pendant plusieurs années dans un flacon qui en était rempli, et qui fut ouvert de temps à autre, laissait, quand on l'évaporait (opération pendant laquelle son point d'ébullition s'élevait graduellement de 35°,6 à 55°,6), une liqueur acide. Cette liqueur se dissolvait en toutes proportions dans l'eau, et l'acide qu'elle contenait consistait en acide acétique; l'acide sulfurique concentré en sépara des gouttes d'une huile limpide, fluide à la température ordinaire, et d'une saveur très-âcre. Lorsqu'on ajouta au résidu de la distillation d'abord un peu d'acide chlorhydrique, puis de l'acide sulfurique concentré, et qu'on refroidit la masse, il s'en sépara des flocons blancs, qui fondaient à + 65° comme la cire. Cette substance peut être distillée avec de l'eau, et, après avoir été distillée, elle cristallise en prismes rectangulaires. Elle a une odeur éthérée, se dissout facilement dans l'éther, et reste après l'évaporation de ce dernier. Si l'éther est mêlé avec des alcalis, des oxybases ou des métaux très-oxydables, la transformation est encore plus rapide, et il se forme des acétates.

2. Action des *corps halogènes*. Nous en renvoyons les détails importants à l'article *Combinaisons éthyliques*.

3. Action de l'*acide sulfurique concentré*. L'éther ne dissout pas l'acide sulfurique ajouté en petite quantité, tandis que l'acide sul-

furique dissout jusqu'à son volume d'éther. A ce contact, il se développe de la chaleur : l'acide se colore facilement, et donne naissance à des produits d'altération. Il faut donc le refroidir fortement, en entourant le vase d'eau glacée, et ajouter l'éther par petites portions. Dans ces circonstances, on peut obtenir la combinaison presque incolore. Il se produit en même temps un acide sulfurique copulé; mais on n'a pas examiné si c'est un de ceux qu'on a obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. En chauffant la combinaison formée de volumes égaux d'acide sulfurique et d'éther, elle entre en ébullition à + 55°; l'éther est catalysé; il se développe du gaz élayl; de l'huile douce du vin et de l'acide acétique passent à la distillation; l'acide sulfurique noircit, et finit par dégager du gaz acide sulfureux. *Regnault* mêla 1 partie d'éther avec 4 parties d'acide sulfurique, et en chauffant le mélange de + 160° à + 180°, celui-ci commença à dégager du gaz élayl. La liqueur fut ensuite refroidie, étendue de beaucoup d'eau, saturée par du carbonate barytique, séparée du gypse à l'aide du filtre, et soumise à l'évaporation. Elle contenait un acide sulfurique copulé, en combinaison avec la baryte. *Regnault* donna à l'acide qui s'y trouvait le nom d'*acide althionique*. En faisant bouillir la solution du sel barytique, il se forma, avec séparation de sulfate barytique, un autre sel, que *Magnus* regarda comme identique avec l'iséthionate barytique. *Magnus* a ensuite étudié cette transformation, et il a trouvé que l'acide sulfurique donne avec l'éther, dès le commencement de l'opération, un mélange de deux sulfacides copulés, qu'il avait découverts par l'action de l'alcool anhydre sur l'acide sulfurique anhydre, et sur lesquels nous reviendrons plus bas.

4. L'*acide nitrique* décompose l'éther à une douce chaleur, en donnant naissance, selon *Golding Bird*, à du nitrite éthylique, à de l'aldéhyde, et de l'acide carbonique qui se dégage, en même temps qu'il se produit de l'acide saccharique, et, à la fin, de l'acide oxalique.

5. Action de l'*acide chlorhydrique*. En faisant absorber à l'éther anhydre du gaz acide chlorhydrique, et distillant ensuite la liqueur, l'hydrogène d'une partie de l'acide chlorhydrique s'oxyde : il se forme du chlorure éthylique, qui passe à la distillation en même temps que de l'éther inaltéré contenant de l'acide chlorhydrique.

6. Action d'une *température un peu élevée*. Si l'on fait passer des vapeurs d'éther à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge,

il se dépose dans le tube $\frac{1}{2}$ pour cent de charbon, et il se condense dans le récipient 1 $\frac{2}{3}$ pour cent d'une huile brune, en partie visqueuse, en partie lamelleuse, cristalline; la partie cristalline est soluble dans l'alcool, tandis que la partie visqueuse ne se dissout que dans l'éther. Le restant consiste en un mélange de gaz carbure dihydrique, de gaz carbure tétrahydrique, de gaz oxyde carbonique, et tout au plus 1 pour cent du mélange gazeux de gaz acide carbonique.

D'après les expériences de *Liebig*, lorsqu'on fait passer les vapeurs d'éther à travers un tube de verre incandescent, dont la température ne puisse dépasser une certaine limite, la décomposition se fait d'une tout autre manière, et il se forme des combinaisons tout à fait différentes, savoir : de l'aldéhyde, liquide volatil particulier qui sera décrit plus loin, de l'eau, du carbure dihydrique qui n'a pas encore été étudié, et qui est absorbé par l'acide sulfurique, quand on fait passer dans cet acide les gaz privés de l'aldéhyde par la condensation au moyen de réfrigérants artificiels très-puissants. Par ce moyen l'acide sulfurique s'échauffe, prend une couleur noire, s'épaissit, et acquiert la propriété de donner par l'eau un précipité résineux et noir. Lorsque, après avoir dépouillé ces gaz de l'aldéhyde par la condensation, on les mêle avec du gaz chlore dans un vase refroidi jusqu'à — 10°, on n'obtient pas l'huile ordinaire du gaz oléfiant ou l'éther chloré, mais un corps gazeux, éthéré, dont les propriétés et la composition n'ont pas encore été déterminées. La raison qui fait varier les produits, selon que la décomposition s'opère dans un tube de verre ou dans un tube de porcelaine, ne tient pas à la différence de la matière du tube, mais à la température, qui, dans ce dernier tube, s'élève à un point tel, que les produits formés d'abord se décomposent à leur tour.

En faisant passer des vapeurs d'éther à travers un tube de verre modérément chauffé, contenant un mélange d'hydrate potassique fondu et de chaux éteinte, on obtint, suivant *Dumas* et *Stass*, de la potasse carbonatée, avec dégagement d'hydrogène et de gaz sulfure carbonique, CH^4.

Combinaisons de l'oxyde éthylique.

Nous voilà arrivés aux combinaisons de l'oxyde éthylique, jouant le rôle de base. Elles sont formées d'un acide neutralisé

par l'oxyde éthylique. On a été longtemps sans avoir de notions exactes sur le rapport dans lequel ces combinaisons étaient avec l'éther dont nous venons de parler. *Thenard* fit voir, en 1807, que, traitées à chaud par de l'hydrate potassique, elles cèdent leur acide à l'alcali, en même temps qu'il se développe, dans la liqueur, de l'alcool qu'on peut extraire par la distillation. La conclusion naturelle était que ce sont des combinaisons d'acides avec de l'alcool. En 1826, *Planiava* a essayé de démontrer l'exactitude de la théorie de *Thenard* par la synthèse de l'éther acétique, et il a trouvé que cet éther contenait 1 atome d'acide acétique et 1 atome double d'alcool. A cet égard, j'ai cherché à faire voir, en 1827 (*Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissensch.*, présenté le 31 mars 1827), que ces résultats analytiques et synthétiques fussent-ils exacts, et la combinaison contînt-elle par conséquent l'atome d'eau qu'on peut considérer comme combiné avec l'éther pour former de l'alcool, il serait plus rationnel de regarder les corps dont il s'agit comme des combinaisons d'un atome d'éther et d'un atome d'acide hydraté, parce qu'ils possèdent les caractères généraux de l'éther et non ceux de l'alcool. Dans un travail excellent sur la composition des différentes espèces d'éther, *Dumas* et *Boullay* ont montré, en 1828, qu'effectivement cet atome d'eau, signalé par *Planiava*, n'existait pas. Ils regardèrent l'éther comme une base, composée de $C^4 H^8 + \dot{H}$, analogue à l'ammoniaque dans les sels ammoniques, $= N^2H^{6}+ \dot{H}$; et dès ce moment on fut dans les bonnes voies relativement à la composition de ces corps. Déjà auparavant, *Chevreul*, en étudiant la composition des graisses, en avait entrevu l'analogie avec les éthers, ce qui fut ensuite confirmé par les recherches de *Dumas* et de *Boullay*, surtout depuis que le premier avait fait ressortir le rapport qui existe entre l'oxyde éthylique et l'éther.

L'oxyde éthylique donne, avec presque tous les acides, des composés neutres; mais avec quelques-uns d'entre eux, tels que les acides sulfurique, phosphoreux, tartrique et racémique, on n'obtient pas de combinaison neutre isolée : l'oxyde éthylique est toujours uni, soit à 1 atome d'acide hydraté, soit, en remplaçant l'atome d'eau par une base, à une espèce de sel double, d'où l'on peut éliminer l'oxyde éthylique et l'excès de la base forte, avec production d'alcool. Quelques acides donnent non-seulement la combinaison isolée, mais encore celle-ci unie à l'acide hydraté et à ses sels. D'au-

tres acides en petit nombre, comme les acides phosphorique et arsenique, se combinent avec l'oxyde éthylique, sans qu'il y ait neutralisation, et se changent ainsi en acides copulés, d'où l'oxyde éthylique ne peut plus être séparé par des bases; ce en quoi ces composés diffèrent des sels doubles d'oxyde éthylique et d'une base inorganique. Il se peut que l'oxyde éthylique, en entrant dans la copule, passe à la modification neutre, de sorte que ces acides contiennent pour copule, non pas de l'acide éthylique, mais de l'éther. Les composés neutres, que quelques acides organiques donnent avec l'oxyde éthylique, s'unissent, comme des acides faibles, à des bases; tels sont le spirate et le lécanérate éthyliques, et ils en sont séparés intacts par d'autres acides. Mais ces composés diffèrent des autres, en ce qu'un excès de base enlève l'acide, et sépare l'oxyde éthylique, changé en alcool.

La plupart des combinaisons éthyliques neutres sont des corps liquides, oléagineux, d'une odeur éthérée, très-variable. Leur saveur en général est aromatique et brûlante. Ces composés sont peu solubles dans l'eau, tandis que la plupart se dissolvent abondamment dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles. Ils ne renferment jamais de l'eau chimiquement combinée. Plusieurs d'entre eux sont solides à la température ordinaire, et peuvent cristalliser.

Sulfate éthylique, $\dot{A}e\,\dddot{S}$. On ne l'obtient pas isolé: il existe en combinaison, soit avec 1 atome d'acide sulfurique hydraté, soit avec 1 atome d'un sulfate. En combinaison avec l'acide sulfurique, on le nomme:

Bisulfate éthylique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$ (*acide sulfovinique*, *acide éthérosulfurique*). On ignorait longtemps comment il fallait envisager cette combinaison; car, en comptant l'atome d'eau basique appartenant à l'acide sulfurique parmi les éléments de l'oxyde éthylique, on avait un composé de 2 atomes d'acide sulfurique avec 1 atome d'alcool; et, en saturant l'acide sulfurique libre exactement par une base salifiable pour former un sel double cristallisable, ce dernier contenait de l'eau de cristallisation qu'on pouvait tout aussi bien supposer avoir formé de l'alcool avec l'oxyde éthylique; et, en effet, après l'addition d'un excès de base, l'alcool était éliminé par la chaleur. Il était donc tout à fait naturel de regarder ce composé comme de l'acide

sulfurique copulé avec de l'alcool; de là son nom d'*acide sulfovinique*. Mais le vrai rapport fut trouvé, en 1837, par *Richard Marchand*, qui constata qu'on peut obtenir des sels anhydres, formés de 1 atome de sulfate éthylique et de 1 atome d'un autre sulfate. *Marchand* a appelé le composé en question *acide éthérosulfurique*. Mais ce nom n'est pas admissible, car l'acide contient de l'oxyde éthylique, et non pas de l'éther. Il faudrait, dans ce cas, l'appeler *acide éthyloxysulfurique*. Mais il vaut mieux consacrer la dénomination qui exprime sa composition rationnelle.

Pour obtenir le bisulfate d'oxyde éthylique à l'état isolé, on mêle une partie d'alcool refroidi par un mélange réfrigérant, avec 1 à 2 parties d'acide sulfurique de 1,85, en ayant soin d'éviter que le mélange ne s'échauffe, auquel cas il prendrait une teinte jaune ou brune. La liqueur, qui doit être limpide, est étendue d'eau, et neutralisée par le carbonate plombique ou par le carbonate barytique. L'acide sulfurique donne un sel insoluble, qu'on sépare en filtrant la solution du sel double d'oxyde éthylique, et qu'on évapore ensuite à une très-douce chaleur, de manière à chasser tout l'alcool. On décompose le sel barytique par l'acide sulfurique étendu, ou le sel plombique par le gaz sulfide hydrique; on filtre la liqueur, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée dans un endroit sec, ou on la concentre en la plaçant dans le vide, à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

Elle se décompose, comme le bisulfate glycérique, quand on pousse l'évaporation trop loin. *Vogel* a obtenu cette combinaison acide sous la forme d'un liquide d'un poids spécifique de 1,319, d'une consistance oléagineuse, et d'une saveur acide, mordicante. Cette combinaison est décomposée, quand on la chauffe jusqu'à l'ébullition; l'acide sulfurique s'unit avec de l'eau pour produire de l'acide aqueux, et l'oxyde éthylique se transforme en alcool aux dépens de l'eau. La solution de cette combinaison dans l'eau éprouve une décomposition partielle, mais analogue à la précédente, même quand on la conserve longtemps. Lorsqu'on chauffe la solution arrivée à une certaine concentration, on n'obtient pas de l'alcool, mais de l'éther et de l'acide sulfurique aqueux. Mais lorsque la solution a atteint son plus haut degré de concentration, les parties constituantes de l'oxyde éthylique réagissent sur l'acide sulfurique; il prend un corps oléagineux, mais en même temps

l'acide se colore, et il se dégage de l'acide sulfureux. En la distillant avec de l'acétate ou du formiate potassique, on obtient de l'acétate ou du formiate d'oxyde éthylique, et il reste du sulfate potassique dans la cornue. Le chlore et l'acide nitrique détruisent l'oxyde éthylique dans cette combinaison acide, et il reste de l'acide sulfurique hydraté pour résidu.

Le bisulfate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Acide sulfurique.	2	63,512		
Oxyde éthylique.	1	29,355	Sulfate éthylique.....	61,111
Eau.....	1	7,133	Acide sulfur. hydraté.	38,889

Poids atomique : 1576,86 = $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$. Après soustraction de l'atome d'eau, il reste 1464,38 pour poids atomique.

Quand l'eau de l'acide sulfurique aqueux est remplacée par une autre base, il se forme des sels doubles (sulfovinates). Ces sels se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool. Ils possèdent presque tous un éclat nacré, et sont onctueux au toucher. Ils se décomposent par la distillation sèche, en donnant de l'huile douce du vin contenant de l'acide sulfurique (dont nous parlerons plus loin), de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'eau, du gaz oléfiant, et laissent dans la cornue la base inorganique combinée avec de l'acide sulfurique, ainsi que du charbon. Distillés avec de la chaux non éteinte, ils donnent un mélange d'huile douce du vin, d'acide sulfurique aqueux et d'alcool ; à l'état d'hydrates, ou lorsqu'on emploie de l'hydrate de chaux, ils donnent seulement de l'alcool. Ils peuvent être enflammés à l'air libre, et ils brûlent alors avec flamme. Leurs solutions dans l'eau se décomposent très-lentement par une ébullition prolongée : il passe de l'eau et de l'alcool, et il se forme dans le liquide un bisulfate. En les distillant, à l'état sec, avec de l'acide sulfurique contenant $\frac{1}{4}$ d'eau, on peut empêcher partiellement la transformation de l'oxyde éthylique en alcool, et l'on obtient un mélange d'oxyde éthylique avec plus ou moins d'alcool, suivant que l'acide a été pris en quantité plus ou moins convenable. Quand on les distille, après les avoir mélangés avec des sels dont la partie électro-négative puisse produire des combinaisons volatiles avec l'oxyde éthylique ou avec le radical de cet oxyde, ces combinaisons se forment, et il reste un sulfate

neutre. Un grand nombre de ces sels doubles contiennent de l'eau de cristallisation, que plusieurs d'entre eux perdent complétement, quand, après les avoir pulvérisés, on les expose assez longtemps dans le vide sur de l'acide sulfurique.

La manière la plus avantageuse de préparer ces sels doubles consiste à précipiter, par le carbonate ou le sulfate de la base, les sels solubles de baryte, de chaux ou d'oxyde de plomb obtenus en préparant le bisulfate d'oxyde éthylique. Quand ce procédé n'est pas praticable, on dissout simplement la base dans le bisulfate d'oxyde éthylique, privé, d'après la méthode ordinaire, de la baryte, de la chaux ou de l'oxyde plombique. Dans la description des sels qui va suivre, j'ai profité des indications de *Marchand*, qui a publié un travail très-étendu sur cette matière.

Sulfate éthylo-potassique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{K}\,\dddot{S}$, sulfovinate ou éthérosulfate potassique (1). Il cristallise facilement en grands cristaux tabulaires, transparents, quand on laisse évaporer librement dans un lieu chaud une solution un peu concentrée de ce sel; une grande partie s'effleurit dans cette opération. Il possède une saveur douceâtre, saline et rafraîchissante. Il est inaltérable à l'air, et très-soluble dans l'eau. 100 parties d'eau en dissolvent 127 à une température de + 17°. Il est insoluble dans l'éther et dans l'alcool anhydre. Il ne contient pas d'eau de cristallisation. On ne peut le faire fondre sans qu'il se décompose partiellement; la décomposition commence déjà à 100°.

Le sulfate éthylo-potassique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Acide sulfurique.	2	48,777		
Oxyde éthylique.	1	22,544	Sulfate éthylique.	46,932
Potasse	1	28,679	Sulfate potassique.	53,068

Poids atomique, = 2033,24.

Sulfate éthylo-sodique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{N}a\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il s'effleurit avec une facilité telle, qu'il est difficile de l'obtenir en cristaux bien formés. Il cristallise en tables transparentes, hexagonales, qui s'ef-

(1) Comme cette synonymie s'applique aux sels suivants, je me bornerai à l'indiquer ici.

fleurissent à l'air chaud, et perdent aussi dans le vide sur l'acide sulfurique toute leur eau de cristallisation, qui s'élève à 10,78 pour cent. Il se fond en un liquide clair à + 86°. Le sel anhydre n'est pas fusible; chauffé de + 100° à 108°, il se décompose. Il s'humecte dans l'air humide. 100 parties d'eau à + 17° dissolvent 165 parties du sel anhydre. Il est insoluble dans l'éther; mais l'alcool le dissout, et cette solution saturée au point de l'ébullition laisse déposer une combinaison de ce sel avec l'alcool, dans laquelle ce dernier remplace l'eau de cristallisation; la même combinaison se précipite sous la forme d'une poudre cristalline, quand on ajoute de l'éther à la solution.

Sulfate éthylo-ammonique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{A}m\,\dddot{S}$. Il forme par l'évaporation spontanée, en s'effleurissant considérablement, des cristaux très-déliquescents, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Il est aussi soluble dans l'alcool et dans l'éther, et il cristallise de ces véhicules sans altération. Il fond à + 62°, sans diminution de poids. Il commence seulement à se décomposer à + 108°, en développant de l'alcool et de l'huile douce du vin. *Marchand* a formé avec ce sel double, et avec le sel double potassique, une combinaison composée d'après la formule $(\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{A}m\,\dddot{S}) + 2\,(\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{K}\,\dddot{S})$. Elle a cristallisé par l'évaporation spontanée d'une dissolution de 6 parties du sel double ammonique et de 7 parties du sel double potassique. Chauffée à + 120°, elle a donné de l'acide cyanhydrique, indépendamment des produits de décomposition ordinaires.

Sulfate éthylo-lithique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{L}\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. On l'obtient, quoique difficilement, en gros cristaux limpides, par l'évaporation de sa solution dans le vide sur de l'acide sulfurique. Le sel se décomposerait, si on employait la chaleur pour favoriser l'évaporation. Il tombe rapidement en déliquescence; il est très-soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

Sulfate éthylo-barytique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{B}a\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il cristallise, par l'évaporation à une douce chaleur, en tables brillantes et limpides, ou en prismes rhomboïdaux, inaltérables à l'air. 100 parties d'eau à + 17° dissolvent 108,5 parties de ce sel. Il est insoluble dans l'alcool froid; l'alcool bouillant lui enlève la moitié de son eau de cristallisation, et dissout une petite quantité du sel. Chauffé jusqu'à

+ 50° dans un courant d'air sec, ou dans le vide sur de l'acide sulfurique, il perd toute son eau, qui s'élève à 8,48 pour cent. Entre + 100° et 110°, il se forme de l'huile douce du vin, de l'alcool, etc.

Le sulfate éthylo-barytique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Acide sulfurique.	2	41,39		
Oxyde éthylique.	1	19,13	Sulfate éthylique.	39,385
Baryte.....	1	39,48	Sulfate barytique.	60,165

Poids atomique : 2419,67. Avec 2 $\dot{H}$, le poids atomique est = 2644,63.

Sulfate éthylo-strontique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{S}r\,\dddot{S}$. Il cristallise comme le sel précédent, mais il ne contient pas d'eau. L'ébullition le décompose, même quand la solution est très-étendue ; il se précipite du sulfate strontique et il se forme de l'alcool.

Sulfate éthylo-calcique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}a\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il cristallise, par l'évaporation d'une solution sirupeuse, en tables quadrilatères, limpides, à arêtes aiguës. Il est très-soluble dans l'eau ; à + 8°, ce liquide en dissout une quantité égale à son poids ; 100 parties d'eau à + 17° en dissolvent 124,7 parties ; à + 30°, 158 parties ; et à + 100°, il se dissout presque en toutes proportions. L'alcool lui enlève d'abord son eau de cristallisation, et le dissout ensuite. L'éther le précipite de sa solution dans ce véhicule. Il perd son eau, qui s'élève à 10,9 pour cent quand il est placé dans le vide, au-dessus d'un vase plein d'acide sulfurique ; il éprouve la même perte quand on l'expose à une température de + 80°. Cette eau éliminée, on peut le chauffer à + 100°, sans qu'il se décompose. Lorsqu'on élève la température jusqu'à + 110°, il donne de l'éther pur, sans entrer en fusion ; et ce n'est que plus tard qu'il se dégage d'autres produits de la décomposition. En conduisant la distillation avec beaucoup de ménagement, on obtient un résidu sans charbon. Le sel donne beaucoup d'huile douce du vin par une distillation rapide.

Le sulfate éthylo-calcique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Acide sulfurique.	2	55,148		
Oxyde éthylique.	1	25,489	Sulfate éthylique.	53,065
Chaux.....	1	19,363	Sulfate calcique..	46,935

Poids atomique : 1816,03. Avec 2 $\dot{H}$, le poids atomique est = 2040,99.

On emploie le plus souvent ce sel ainsi que le sel potassique pour les doubles décompositions; voilà pourquoi j'ai indiqué exactement sa décomposition.

Sulfate éthylo-magnésique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{M}g\,\dddot{S} + 4\dot{H}$. Il cristallise en tables quadrilatères ou en prismes à quatre pans, qui s'effleurissent à l'air, se dissolvent facilement dans l'eau, mais sont insolubles dans l'alcool et dans l'éther. L'alcool bouillant lui enlève son eau. Placé dans le vide à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique, ou chauffé à + 80°, il perd la moitié de son eau = 2 atomes; il perd déjà l'autre moitié à + 90°. Toute son eau s'élève à 20,65 pour cent.

Sulfate éthylo-aluminique, $3\,\dot{A}e\,\dddot{S} + \ddot{A}l\,\dddot{S}^3 + x\,\dot{H}$. Après l'évaporation dans le vide, il forme une masse gommeuse, offrant de légères traces de cristallisation. Il se décompose déjà, quand on l'évapore à une douce chaleur, et même dans le vide. Il tombe en déliquescence à l'air et se dissout dans l'alcool.

Sulfate éthylo-manganeux, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{M}n\,\dddot{S} + 4\,\dot{H}$. Il cristallise en tables couleur d'aurore, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et insolubles dans l'éther. Il ne perd que difficilement son contenu d'eau de cristallisation, qui s'élève à 19,01 pour cent.

Sulfate éthylo-ferreux, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{F}e\,\dddot{S} + x\,\dot{H}$. Ce sel se forme, avec dégagement d'hydrogène, quand on dissout du fer dans le bisulfate d'oxyde éthylique; il cristallise, d'une solution concentrée, en prismes quadrilatères verdâtres, qui se décomposent facilement dans l'air.

Sulfate éthylo-ferrique, $3\,\dot{A}e\,\dddot{S} + \dddot{F}e\,\dddot{S}^3 + x\,\dot{H}$. Il cristallise difficilement en tables jaunes, déliquescentes, et facilement décomposables à l'air.

Sulfate éthylo-cobaltique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}o\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il cristallise en beaux cristaux volumineux, d'un rouge foncé, très-solubles dans

l'eau et dans l'alcool. Il ne perd son eau qu'à + 94°. Cette eau s'élève à 9,5 pour 100.

Sulfate éthylo-niccolique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{N}i\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il forme des cristaux verts et grenus.

Sulfate éthylo-zincique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{Z}n\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il forme de grands cristaux limpides, de forme tabulaire, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il perd son eau, = 10,23 pour cent, à + 50° ou dans le vide. Quand on le conserve longtemps dans le vide, il devient humide et il développe de l'éther ; de sorte qu'en dernier lieu il ne laisse pour résidu que du sulfate zincique et de l'acide sulfurique.

Sulfate éthylo-plombique. 1° *Sel neutre*, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il cristallise, par une évaporation ménagée, en belles et grandes tables transparentes ; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, réagit à la manière des acides, et perd son eau, = 7,28 pour cent, quand on le place dans le vide. Cette eau ne peut être chassée par la chaleur sans une complète décomposition du sel. De tous les sels de ce genre, il fournit la plus grande quantité d'huile douce du vin. Ce sel se décompose déjà lentement à la température ordinaire et dans un vase hermétiquement fermé, en dégageant de l'éther et de l'huile douce du vin, ce qui fait qu'il n'est jamais inodore. 2° *Sel basique.* $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + \dot{P}b$. Il se forme quand on fait digérer le sel neutre avec de l'oxyde plombique récemment précipité. On obtient de cette manière une dissolution qui ne réagit ni à la manière des acides, ni à la manière des bases, est cristallisable, et se dessèche en une masse tout à fait amorphe, laquelle se dissout tant dans l'alcool que dans l'eau. L'acide carbonique en précipite la moitié de l'oxyde plombique. Ce sel est beaucoup plus stable que le sel neutre. A la distillation sèche, il fournit seulement de l'alcool et de l'huile du vin. Il ne contient pas d'eau.

Sulfate éthylo-cadmique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}d\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il cristallise en longs prismes limpides, solubles dans l'eau et dans l'alcool. On peut les priver par ce dernier du sulfate qui s'y trouve mélangé.

Sulfate éthylo-cuivrique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}u\,\dddot{S} + 4\,\dot{H}$. Il forme de grandes tables octogones bleues, inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il ne perd de l'eau ni dans le vide, ni à la température de + 100°. A quelques degrés au-dessus de ce terme, son acide commence à subir une décomposition complète.

Il contient 18,62 pour 100 d'eau. Il ne paraît pas former de combinaison avec l'ammoniaque.

Sulfate éthylo-mercurique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{H}g\,\dddot{S}$. C'est une masse saline jaune, déliquescente, qui se décompose facilement, même à la température ordinaire.

Sulfate éthylo-argentique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{A}g\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Il forme de petites écailles cristallines, brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et contenant 7,15 pour 100 d'eau, qui ne peut être expulsée ni par la chaleur ni dans le vide.

Sulfate éthylo-uraneux, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{U}\,\dddot{S} + 1\,\dot{H}$. C'est une masse jaune verdâtre qui s'effleurit en choux-fleurs, peu soluble dans l'alcool et soluble dans l'eau. Elle est déliquescente à l'air, et se décompose facilement par l'ébullition.

Sulfate éthylo-uranique, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dddot{U}\,\dddot{S}$. Il se réduit, par la dessiccation, en une croûte saline jaune, et se décompose déjà à + 60°.

L. Svanberg a dit qu'en maintenant, pendant la préparation du bisulfate éthylique, la liqueur constamment froide, on obtient des sels qui diffèrent, par leurs propriétés, beaucoup de ceux ci-dessus décrits, mais qui se transforment en ces derniers, si l'on chauffe la liqueur doucement. En mêlant 2 parties d'acide sulfurique concentré, successivement en portions très-petites, à une température constamment inférieure à 0°, avec 1 partie d'alcool de 0,83, maintenant le mélange pendant 10 à 12 heures à cette même température, y ajoutant ensuite de l'eau à la glace, saturant la liqueur avec du carbonate calcique, la filtrant et l'évaporant dans le vide, on obtient un sulfovinate calcique qui diffère, sous tous les rapports, du sulfovinate ordinaire, bien qu'il en ait la composition, et qu'il se change en ce dernier à une douce chaleur. Par voie de double décomposition avec les carbonates alcalins, à une température peu supérieure à 0°, on obtient les composés alcalins. — Le *sel potassique* cristallise en tables contenant 1 atome d'eau de cristallisation. Pendant l'évaporation, il forme des arborescences aux parois du vase ; il est peu soluble à froid dans l'alcool. — Le *sel sodique* cristallise facilement en prismes, quelquefois d'un pouce de longueur ; mais ces cristaux sont si solubles, qu'ils se déposent en une bouillie de prismes. Ce sel a une si grande tendance à passer à la modification ordinaire, qu'il faut

le préparer dans une liqueur alcoolisée. Il renferme 3 atomes d'eau de cristallisation. — Les *sels plombiques et barytiques* s'obtiennent par la saturation directe de l'acide à l'aide des carbonates de ces bases. Le *sel barytique* cristallise en tables quadrilatères à sommets tronqués, et renferme 2 atomes d'eau de cristallisation. — Le *sel plombique* ne cristallise que dans une solution sirupeuse, et contient aussi 2 atomes d'eau de cristallisation. A l'état sec, tous ces sels sont plus stables et beaucoup plus solubles que les sulfovinates ordinaires; mais, en dissolution, ils se convertissent facilement en ces derniers.

Transformations du bisulfate éthylique et de ses sels doubles par la distillation sèche. En soumettant une solution très-concentrée de bisulfate éthylique ou d'un sel double alcalin anhydre à la distillation sèche, il passe un corps oléagineux, qui a une composition particulière extrêmement remarquable, pendant que le bisulfate éthylique laisse de l'acide sulfurique noirci et un sulfate alcalin (à base de potasse, de soude ou d'une terre alcaline). On pourrait croire *a priori* que le sulfate éthylique neutre prendrait naissance comme produit volatil; mais il n'en est pas ainsi. Trois atomes du sel double se décomposent en même temps : 3 atomes $\dot{A}e\dddot{S}$ donnent 2 atomes d'oxyde éthylique, $C^8 H^{10} O^2$, qui se dédoublent aussitôt en 1 atome d'alcool, $C^4 H^{12} O^2$, qui devient libre, et en 1 atome de $C^4 H^8$, qui reste uni à l'acide sulfurique pour former $C^4 H^8 \dddot{S}$, et donne avec 1 atome $\dot{A}e\dddot{S}$ un sel double neutre. Le troisième atome d'acide sulfurique reste en combinaison avec le sulfate organique, qui renferme aussi un excès d'acide.

Ce corps fut découvert par *Hennel*, qui essaya aussi d'en déterminer la composition. Mais celle-ci ne fut réellement déterminée que par *Sérullas*, dont les résultats furent confirmés par *Liebig*, qui donne à la combinaison $C^4 H^8$ le nom *d'éthérole*.

Sulfate d'oxyde éthylique et d'éthérole, $\dot{A}e\dddot{S} + C^4 H^8 \dddot{S}$, (*huile pesante du vin*). On l'obtient mêlé d'alcool dans la distillation qui vient d'être indiquée. On l'en sépare au moyen de l'eau, qui enlève l'alcool. On peut encore l'obtenir par le procédé suivant : On mêle 5 parties d'acide sulfurique de 1,825 avec 1 partie d'alcool de 0,833, et on distille le tout. On obtient d'abord un peu d'éther; puis il passe

un liquide jaune, oléagineux, mêlé avec un liquide incolore, plus fluide; tous deux sentent l'acide sulfureux. Tantôt le liquide oléagineux est plus pesant, tantôt il est plus léger, suivant que l'un d'eux contient plus d'acide sulfureux et l'autre plus d'éther, ce qui peut varier. Le liquide oléagineux consiste en huile douce du vin. On le lave avec un peu d'eau pour le débarrasser de l'autre liquide et de l'acide adhérent, et on le sèche ensuite sous le récipient de la machine pneumatique, à côté de deux vases contenant, l'un de l'acide sulfurique concentré, l'autre de l'hydrate potassique. On doit se garder de raréfier l'air trop rapidement, pour éviter qu'une partie du liquide ne soit projetée au dehors. *Sérullas*, auquel nous devons la description la plus complète de ce corps, assure que l'huile douce prend, sous le récipient de la machine pneumatique, une couleur vert d'émeraude, couleur qu'elle perd ensuite à l'air, où elle devient limpide et incolore. Mais dès qu'on en chasse l'air, soit par l'action de la chaleur, soit au moyen de la machine pneumatique, l'huile reprend sa couleur verte. *Liebig*, en répétant ces expériences, n'a pas vu l'huile se colorer en vert.

Veut-on préparer le sulfate d'éthyle et d'éthérole au moyen du sel double de chaux? il faut d'abord priver celui-ci de toute son eau en le desséchant dans le vide, à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique. *Liebig* prescrit de mêler ce sel avec un poids égal au sien de chaux non éteinte, pour absorber l'acide sulfureux, qui se dégagerait sans cette précaution. La nouvelle combinaison se rassemble alors dans le récipient. Elle est mélangée d'eau et d'alcool, dont on peut la priver dans le vide au moyen de l'acide sulfurique. Elle possède les propriétés suivantes :

Elle est verte ou incolore, d'une consistance oléagineuse, d'une odeur aromatique, pénétrante, d'une saveur piquante, fraîche, analogue à celle de la menthe poivée; sa densité est 1,133. Elle entre en ébullition à une température assez élevée, à peu près vers +280°; à l'état anhydre, elle peut être distillée sans altération. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, d'où on peut la retirer en évaporant ces liquides. L'eau la précipite en majeure partie de sa dissolution alcoolique. Si on la conserve pendant longtemps sous une forte couche d'eau, ou qu'on la fasse bouillir pendant quelque temps avec ce liquide, elle se décompose : du

bisulfate éthylique se dissout dans l'eau, et il se rassemble à la surface de la liqueur une huile plus légère, qui n'est autre chose qu'une huile douce du vin exempte d'acide sulfurique. A la température ordinaire de l'air, le potassium se conserve sous cette huile, sans agir sur l'acide sulfurique qu'elle contient; mais si l'on chauffe le mélange de potassium et d'huile, celle-ci est décomposée, et l'on obtient du sulfate potassique, du sulfure de potassium, du gaz carbure d'hydrogène, et du charbon.

Si l'on traite cette combinaison par une dissolution aqueuse d'alcali, elle est décomposée de la même manière que par l'eau bouillante. Il se forme dans la liqueur du sulfate éthylo-potassique, et il vient surnager du sulfate d'éthérole.

D'après les analyses de *Liebig* et de *Sérullas*, le sulfate d'oxyde éthylique et d'éthérole est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	8	33,115
Hydrogène.	18	6,189
Oxygène..	1	5,510
Acide sulfurique. . . .	2	55,186

Poids atomique : 1814,78. Formule : $C^4 H^{10} O \dddot{S} + C^4 H^8 \dddot{S}$. On pourrait s'imaginer que le dernier membre de cette formule serait $C^4 H^8 O + \ddot{S}$, c'est-à-dire le sulfite d'un oxyde organique. Mais la transformation par l'eau bouillante, ainsi que par la potasse, montre qu'aucune partie de l'acide sulfurique ne s'y trouve à l'état de $\ddot{S}$.

Éthérole et *éthérine*, $C^4 H^8$. Le corps séparé de la manière que nous avons expliquée plus haut, par la potasse ou l'eau chaude, se décompose bientôt en deux autres corps, dont l'un est limpide et conserve le nom d'*éthérole*, et dont l'autre est cristallin et a reçu de *Liebig* le nom d'*éthérine*. Souvent ce dernier se dépose en si grande quantité, que l'éthérole est troublée sur-le-champ. On peut les séparer l'un de l'autre en exposant le mélange pendant plusieurs jours à un froid intense dans un vase ouvert. Dès qu'il ne se dépose plus rien, on verse le mélange sur un filtre humide, maintenu à 0° par de la glace dont on l'entoure; et on fait sécher

le papier après avoir enlevé tout l'acide libre par le lavage. L'éthérole passe, et l'éthérine reste sur le filtre. On enlève toute l'éthérole qui pourrait rester attachée à l'éthérine, en comprimant celle-ci entre deux feuilles de papier joseph.

L'*éthérole* est faiblement jaunâtre, un peu épaisse, et elle a l'aspect de l'huile d'olive. Elle a une odeur particulière, aromatique, assez désagréable, et que le vase conserve longtemps. A l'état anhydre, elle est un mauvais conducteur de l'électricité; mais une petite quantité d'eau suffit pour la rendre bon conducteur. Son poids spécifique est de 0,921. Elle entre en ébullition à + 280°. A — 25° elle a la consistance de la térébenthine, et à — 35° elle se solidifie. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éthérine* purifiée en la redissolvant dans l'alcool, et la faisant cristalliser de nouveau, forme de longs prismes incolores, durs, cassants, qui croquent sous la dent; elle est sans saveur, et exhale une odeur semblable à celle de l'éthérole, mais seulement au moyen de la chaleur. Poids spécifique, 0,980; point de fusion, 110°. A 260°, elle entre en ébullition et se volatilise sans altération. Elle est soluble dans l'alcool. L'éther la dissout mieux encore.

Les analyses de *Hennel*, *Sérullas* et *Marchand* s'accordent à prouver que ces combinaisons sont isomères et formées de C^4H^8. Tant qu'il y a de l'acide sulfurique en combinaison, le poids atomique sera évidemment 350,40; mais on ne saurait déterminer si ce poids atomique est le même après la séparation, à l'état isolé.

Marchand trouva qu'en préparant le sulfate éthylo-éthérolique par la distillation du sel double potassique avec une légère addition de chaux caustique, le produit de la distillation renferme une petite quantité d'un liquide très-volatil, qu'il nomme *éthérone*. Ce liquide est incolore; il a une odeur de choucroûte, bout à + 30°, est inflammable et brûle avec une flamme faiblement éclairante. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; il se décompose par le potassium avec formation de potasse. Il paraît être cependant un produit accidentel, résultant de l'oxydation du carbone, d'où de l'acide carbonique retenu par la chaux, et un composé plus hydrogéné.

Huile douce du vin. On l'obtient en distillant un mélange de bisulfate éthylique avec une plus grande quantité d'acide sulfurique : une partie de l'hydrogène s'oxyde aux dépens de l'acide

sulfurique réduit à l'état sulfureux qui se dégage, et il passe un produit oléagineux moins hydrogéné. On n'a pas su dire d'une manière satisfaisante si c'est une combinaison déterminée, ou un mélange d'une pareille combinaison avec la précédente.

L'huile douce du vin s'obtient aussi en préparant le gaz oléfiant au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, et en faisant passer les gaz à travers un récipient fortement refroidi par un mélange réfrigérant. L'huile douce du vin dissoute dans de l'éther se condense alors dans le récipient. Dans la préparation de l'éther, elle ne se forme que vers la fin de l'opération; alors elle se dégage en même temps que l'éther, et se dissout dans ce liquide. Elle a une odeur d'éthérole, mais mêlée d'une odeur désagréable qui en trahit aussitôt la présence dans l'éther par l'évaporation. Son poids spécifique est 0,914, à + 10°,5. Elle se laisse distiller sans altération. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, mais très-soluble dans l'éther. Traitée par l'hydrate potassique, elle devient incolore. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en noir. L'eau la précipite dans cette dissolution; ainsi précipitée, elle est incolore; mais on ignore si elle n'a pas éprouvé d'altération. Mise en contact avec de l'acide nitrique concentré, elle s'enflamme, en laissant un résidu d'une odeur de musc. Le chlore la transforme en une masse résineuse jaune clair. D'après *Ehrardt*, l'exposition à l'air la rendrait visqueuse comme la térébenthine, et plus soluble dans l'alcool. *Dumas* et *Boullay*, ainsi que *Liebig*, qui l'ont analysée, lui ont trouvé la composition suivante :

	D. et B.	L.
Carbone....	88,52	87,72
Hydrogène..	11,42	11,60

La quantité de carbone, calculée même d'après l'ancien poids atomique, était insuffisante pour compléter les 88,56 et 88,4 restants. Mais, supposé même que ce qui n'était pas du carbone fût de l'hydrogène, la proportion de ce dernier serait trop petite pour C^4H^8, et trop grande pour C^4H^6. Il est donc clair que le produit analysé est un mélange, et exige de nouvelles recherches.

Regnault distilla ce produit plusieurs fois, d'abord sur de la chaux vive, puis sur du potassium métallique. Il l'obtint ainsi incolore, fluide, de 0,877 densité à + 17°, et bouillant à + 285°. A

l'air, ce produit absorba de l'oxygène, en formant une matière résineuse qui resta en dissolution dans l'huile. Il fut trouvé composé d'un multiple de CH^2, et comme le poids spécifique de sa vapeur était de 9,31 à 9,56, sa composition fut calculée à $C^{10}H^{16}$, représentant 16 volumes condensés en un seul, = 9,4048 poids spécifique. Mais cette huile renfermait 14,25 pour cent d'hydrogène; c'était donc un composé différent de celui analysé par *Dumas* et *Liebig*.

En distillant une solution saturée de chlorure zincique dans l'alcool anhydre, on obtient, selon *Masson*, dès que le point d'ébullition est monté à +220°, une huile de vin qui est un mélange de plusieurs liquides, dont le plus volatil bout au-dessous de + 100°, et le moins volatil, environ à + 300°. Les liquides volatils renferment plus d'hydrogène que les liquides moins volatils; mais comme leur séparation n'est pas certaine, les analyses n'ont pas pu donner des résultats exacts.

En préparant ces produits volatils avec du bisulfate éthylique mêlé d'acide sulfurique, ou avec de l'alcool mêlé de plus du double de son poids d'acide sulfurique concentré, on obtient pour résidu, dans la cornue, une matière noire, acide, épaisse. Quand on la traite par l'eau, il s'y dissout de l'acide sulfurique libre, tandis qu'il reste une masse noire, charbonneuse, humoïde, dans laquelle *Lose* et *Erdmann* ont constaté la présence d'un acide sulfurique copulé, ayant pour copule un corps humoïde. Après avoir enlevé tout l'acide sulfurique libre par le lavage à l'eau bouillante, l'acide copulé commence, comme l'acide humique, à se dissoudre dans l'eau et à se colorer en brun. Après la dessiccation, il présente l'aspect de grumeaux noirs, à surface nette et à cassure brillante. *Erdmann* proposa de l'appeler *acide thiomélanique*. Conformément à la nomenclature adoptée pour les acides copulés, nous l'appellerons

Acide éthuminosulfurique. Cet acide est noir, amorphe; il rougit le papier de tournesol, et n'abandonne de l'eau qu'à + 130°; puis il supporte une température de + 170°, sans s'altérer. Il est peu soluble dans l'eau, qu'il colore en brun. *Erdmann* trouva l'acide desséché à + 130° composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	80	67,438
Hydrogène....	48	3,361
Soufre	3	6,758
Oxygène.....	20	22,443

Poids atomique, 8911,37. Comme, selon *Erdmann*, cet acide sature 2 atomes de base, par exemple, de potasse, et qu'il n'était certainement pas anhydre, on peut en déduire la formule : $2\dot{H}\dddot{S} + C^{80}H^{44}O^{9}\dddot{S}$. *Erdmann* trouva par l'analyse que le sel potassique contenait 2 atomes de base unis à 1 atome d'acide; mais il y avait aussi l'hydrogène et l'oxygène nécessaires pour former de l'eau basique, d'après la formule $2\dot{K}\dddot{S} + C^{80}H^{44}O^{9}\dddot{S} + 2\dot{H}$.

L'acide éthuminosulfurique se distingue par l'insolubilité de ses sels. Le sel potassique même est insoluble. Traité par une solution de potasse, il ne change pas d'aspect, et ne se dissout pas. La même chose a lieu avec la soude et l'ammoniaque. Si, pour le débarrasser de l'acide sulfurique par le lavage, on emploie de l'eau contenant un alcali ou de la chaux, il n'est plus complétement combustible, et laisse un résidu abondant de cendres noires. On prépare les éthuminosulfates par voie de double décomposition, en se servant du sel potassique; ils sont tous humoïdes, pulvérulents, noirs ou brun foncé.

Acides sulfuriques copulés d'oxyde éthylique, ou d'éther et d'éthérol.

Ces acides ont été découverts par *Magnus*. On les obtient en faisant absorber à de l'alcool absolu les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre; il faut prévenir tout développement de chaleur, parce que l'acide sulfurique se décomposerait. 1 atome d'alcool $= C^{4}H^{12}O^{2}$ absorbe 6 atomes d'acide sulfurique hydraté, dont 2 atomes se changent en un acide hydraté $= \dot{H}\dddot{S}$, et 4 atomes s'unissent à $C^{4}H^{8}$ pour former un corps cristallin qu'on pourra représenter par 4 atomes $CH^{2}\dddot{S}$, ou 2 atomes $C^{2}H^{4}\dddot{S}^{2}$, ou 1 atome $C^{4}H^{8}\dddot{S}^{4}$. *Magnus* l'a nommé *acide carbylosulfurique* ou *acide carb-*

hydrosulfurique. Nous l'appellerons *quadrisulfate d'éthérol*, en adoptant la dernière formule comme la plus probable.

Quand on dissout ce corps dans l'eau, il en fixe 3 atomes : les éléments de 1 atome d'eau se portent sur l'éthérol pour le changer en éther, et les deux autres s'unissent à l'acide sulfurique, qui reste dans la combinaison à l'état d'acide sulfurique copulé, dont la copule se compose de 1 atome d'éther et de 2 atomes d'acide sulfurique anhydre. Cet acide a pour formule $2\dot{H}\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2$. Ce qui paraît prouver que $\dot{A}e$ est de l'oxyde éthylique, et non pas de l'éther, c'est qu'en général il ne peut être éliminé par les bases, sans que l'acide sulfurique et l'éther ne se détruisent réciproquement. Cet acide, *Magnus* l'appelle *acide éthionique*, de αἰθήρ, éther, et θεῖον, soufre. En dissolvant cet acide ou ses sels dans l'eau, et chauffant la solution jusqu'à l'ébullition, il se sépare 2 atomes d'acide sulfurique (pour l'acide) et un sulfate (pour les sels), pendant qu'il reste dans la liqueur un autre acide sulfurique copulé, dont la composition peut s'exprimer par $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Il est donc tout à fait isomère avec le bisulfate éthylique, dont il diffère cependant par les caractères de ses sels, et par la propriété de ne donner ni éther ni oxyde éthylique quand on les traite, à la température de l'ébullition, avec des bases en excès. On a donc quelque raison de croire que la copule qui s'y trouve est une combinaison d'éther avec de l'acide sulfurique. Lors de la découverte de cet acide, *Magnus*, les considérant d'abord comme des isomères, appela le dernier *acide iséthionique*, de ἴσος, égal. Mais plus tard, après une étude plus détaillée, il les trouva composés d'après les formules que nous venons d'indiquer. Les anciens noms reposent donc sur une hypothèse inexacte; c'est pourquoi nous y substituerons, pour l'*acide iséthionique*, le nom d'*acide éthérosulfurique*, et pour l'*acide éthionique* (contenant pour chaque atome d'éther le double d'acide sulfurique), celui d'*acide éthérobisulfurique*. Ce sont ces acides qui se forment quand on traite l'éther anhydre par 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré, en employant la méthode indiquée pour la transformation de l'éther par l'acide sulfurique.

Après ces considérations, nous allons passer à la préparation de ces corps et à la description de leurs propriétés.

Le *quadrisulfate d'éthérol* (acide carbylosulfurique) se prépare

de la manière suivante : On remplit un flacon à large ouverture de vapeurs d'acide sulfurique anhydre, puis on y place un tube de verre d'un demi-pouce de large, contenant de l'alcool anhydre. On bouche bien le flacon, et on l'abandonne au repos. L'alcool absorbe les vapeurs de l'acide, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de réaction. Après cela, on introduit le tube de verre, qui est presque de la hauteur du flacon, dans un vase semblable contenant de l'acide sulfurique, puis, l'action terminée, dans un troisième, où l'alcool se convertit en une masse cristalline humide, qui fume à l'air. Il ne se développe pas d'acide sulfureux. Pour débarrasser les cristaux de toute trace d'acide, on les met sur une plaque de porcelaine non vernie et bien desséchée à la chaleur rouge, et on les introduit aussi promptement que possible dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Cette plaque absorbe l'acide sulfurique liquide, pendant que l'excès d'acide anhydre s'évapore et est absorbé par l'acide sulfurique placé au-dessous. Cette opération exige plusieurs jours. Si la plaque de porcelaine n'est pas assez épaisse, il faut retirer les cristaux et les mettre sur d'autres plaques. Après la dessiccation, les cristaux ne fument plus à l'air et s'humectent bien plus lentement. Ils sont fusibles à une chaleur modérée et se reprennent en une masse cristalline. Pour les conserver, on les introduit dans un tube de verre qu'on ferme à la lampe.

Ce produit se dissout dans l'alcool et l'éther anhydres avec dégagement de chaleur, et il ne cristallise plus dans ces dissolutions. D'après les analyses de *Magnus*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	4	12,768
Hydrogène	8	2,121
Acide sulfurique	4	85,111

Poids atomique : 2553,40. Formule : $C^4H^8 + 4\dddot{S}$. On n'a pas encore examiné si ce corps a les propriétés d'un acide. Nous avons déjà vu qu'au contact avec l'eau il se change en un autre produit acide. Il faudrait examiner si, en dissolution dans l'alcool ou l'éther anhydre, il ne se porterait pas sur une base anhydre, telle que la baryte, la magnésie, l'oxyde hydrique, l'oxyde plombique,

pour former un sel peut-être moins altérable dans l'eau. Il pourrait bien former des sels ayant pour formule : $2\dot{R}\dddot{S} + C^4H^8\dddot{S}^2$ ou $\dot{R}\dddot{S} + C^2H^4\dddot{S}$. Dans ce dernier cas, ce serait tout simplement de l'*acide sulfélaylique*.

Regnault trouva que l'acide sulfurique anhydre, introduit dans du gaz élayl parfaitement sec, l'absorbe, et produit une combinaison cristalline qui fond à + 80°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Il était difficile de la débarrasser d'un excès d'acide sulfurique que *Regnault* regarda comme incomplétement saturé de gaz, et il représenta la combinaison par la formule $C^2H^4\dddot{S}$. Mais *Magnus*, qui répéta ces expériences, a constaté que c'est exactement le même corps que nous venons de décrire.

L'*acide éthérobisulfurique* (acide éthionique), $2\dot{H}\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2$, s'obtient en mettant le produit précédent sur un vase plat, entouré d'eau de glace : il tombe en déliquescence sans que la température s'élève. L'acide s'obtient ainsi dans son plus grand degré de concentration. Il est cependant difficile d'empêcher qu'il ne se forme pas en même temps un peu d'acide sulfurique et d'acide éthérosulfurique libres.

Dans la préparation du corps précédent, on obtient une partie de quadrisulfate d'éthérol qui, s'unissant à l'acide, s'est déposé sur le tube de verre plongé dans le flacon, parce qu'il s'évapore beaucoup d'alcool, et se condense dans le milieu acide. On peut s'en servir pour la préparation de l'acide éthérobisulfurique en le dissolvant dans de l'alcool anhydre préalablement bien refroidi, versant goutte à goutte cette solution dans de l'eau mêlée de glace, saturant la liqueur par du carbonate barytique, séparant le sulfate barytique par le filtre, et évaporant la solution à une température de + 50° à + 60° (elle ne doit pas atteindre + 90°), jusqu'à formation d'une pellicule saline à la surface de la liqueur. On la mêle ensuite avec de l'alcool anhydre, qui précipite de l'éthérobisulfate barytique, tandis que l'éthérosulfate barytique reste en dissolution. Il faut ajouter de l'alcool de manière que la liqueur acquière un poids spécifique de 0,90; si elle devient plus riche en alcool, il se précipitera aussi une partie d'éthérosulfate. Si l'on emploie comme précipitant de l'alcool qui contient déjà de l'eau, la liqueur prend un plus grand volume, et l'on perd un peu d'é-

thérobisulfate barytique, parce que ce sel n'est pas tout à fait insoluble dans une liqueur mêlée d'alcool. Le précipité est léger; on le lave avec de l'alcool de 0,65. Cependant le sel ainsi obtenu n'est pas encore pur; c'est pourquoi on le dissout dans la moindre quantité possible d'eau et on le précipite de même par l'alcool, ce qu'il faut répéter plusieurs fois. On dessèche ensuite le sel dans le vide sur de l'acide sulfurique; mais il est difficile d'en éliminer la dernière trace d'alcool.

En dissolvant le sel barytique dans le moins d'eau possible, mêlant la solution, pour 1 atome de sel dissous (=43,765 parties), avec 2 atomes d'acide sulfurique (= 12,265 parties), préalablement étendu de 2 atomes d'eau (= 4,6 parties), et filtrant la liqueur limpide pour la séparer du sulfate barytique, on obtient une solution aqueuse de l'acide, aussi concentrée que possible. Ce liquide acide est inodore et d'une saveur fortement acide; il est si peu stable à l'état de liberté, que, en essayant de le concentrer dans le vide, il se décompose en acide sulfurique libre et en acide éthérosulfurique; cette décomposition est accélérée par la chaleur. La formule indiquée plus haut a été confirmée par les analyses que *Magnus* a faites des sels barytique, sodique et potassique.

Les éthérobisulfates sont complétement neutres. Leur composition s'exprime par la formule générale : $2\dot{R}\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2$. Ils supportent rarement une température supérieure à + 100°, sans se décomposer en sulfate et en acide éthérosulfurique libre. Chauffés, à l'état sec, ils se charbonnent en se boursouflant, et répandent une odeur empyreumatique : il se sublime du soufre, mais il ne se produit ni alcool, ni éther, ni huile de vin, etc. La solution de ces sels se décompose par l'ébullition, de telle sorte que le sulfate se sépare à l'état de liberté, et que la copule $\dot{A}e\dddot{S}^2$ se change en acide éthérosulfurique $= \dot{A}e\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$.

Éthérobisulfate potassique (éthionate), $2\dot{K}\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2$. On l'obtient en traitant la solution du sel barytique par du sulfate potassique. Il se dépose anhydre, et ne perd rien de son poids ni dans le vide, ni à + 100°. A une chaleur plus forte, il se boursoufle et se charbonne. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	8,247
Hydrogène	10	1,713
Oxygène	1	2,745
Acide sulfurique. .	2	27,487
Sulfate potassique .	2	59,808

Poids atomique : 3643,59. Formule : $2\dot{K}\dddot{S} + C^4H^{10}O\dddot{S}^2$.

Éthérobisulfate sodique, $2\dot{N}a\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2 + \dot{H}$. On l'obtient, comme le précédent, en se servant du sulfate sodique. Il forme de très-beaux cristaux, contenant 1 atome d'eau qui ne s'en va ni dans le vide, ni à + 150°, température à laquelle le sel commence à se décomposer.

Éthérobisulfate ammonique, $2\dot{A}m\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2$. On l'obtient comme les sels précédents. Il cristallise jusqu'à la dernière goutte de la liqueur, et forme des cristaux anhydres semblables à ceux du sel potassique.

Éthérobisulfate barytique, $2\dot{B}a\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}^2$. Précipité par l'alcool, il présente l'aspect d'une poudre blanche, amorphe, qui devient à la fin acide et se trouve mêlée de sulfate barytique. Par l'ébullition, ce changement est d'autant plus rapide, que la solution est plus concentrée. Le sel est insoluble dans l'alcool et très-peu soluble dans l'alcool hydraté. A l'état sec, il se décompose à quelques degrés au-dessus de + 100°. Son poids atomique est 4376,46.

Le *sel calcique* se réduit, par la dessiccation, en une masse saline amorphe. Le *sel cuivrique* cristallise difficilement.

Acide éthérosulfurique (acide iséthionique), $\dot{A}e\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. On l'obtient en décomposant l'éthérobisulfate barytique par l'ébullition : il se précipite du sulfate barytique, tandis que l'acide éthérobisulfurique reste en dissolution. La décomposition est achevée lorsqu'un échantillon du liquide n'est plus troublé par l'acide sulfurique. Mais il faut pour cela une ébullition prolongée. *Magnus* prescrit, comme un procédé plus facile, de faire bouillir l'acide éthérobisulfurique libre avec de l'eau, de saturer la liqueur par du carbonate plombique, de séparer le sulfate plombique par le filtre,

et de décomposer le sel plombique soluble par le sulfide hydrique. Au lieu de carbonate plombique, on peut employer aussi le carbonate barytique, et décomposer exactement le sel barytique soluble par l'acide sulfurique.

L'acide éthérosulfurique peut s'obtenir cependant, d'une manière moins coûteuse que d'après les méthodes précédentes, en mettant de l'acide sulfurique anhydre dans un vase entouré de glace, et y ajoutant goutte à goutte, et avec la précaution que la masse ne s'échauffe pas, de l'alcool anhydre ou plutôt de l'éther, jusqu'à ce que l'acide sulfurique soit dissous. On verse ensuite cette solution goutte à goutte dans l'eau, en l'agitant continuellement : il se produit un liquide acide, qui renferme de l'acide sulfurique, du bisulfate éthylique et de l'acide éthérobisulfurique. Par l'ébullition, les deux derniers composés sont détruits, et, après que tout l'alcool et l'éther se sont volatilisés par l'ébullition, il reste un mélange d'acide sulfurique libre et d'acide éthérosulfurique en dissolution dans l'eau. Comme l'acide éthérosulfurique ne s'altère pas par l'ébullition, il est avantageux de continuer l'ébullition jusqu'à ce que les autres acides soient tout à fait décomposés. On sature ensuite la liqueur par du carbonate barytique, on la filtre, on l'évapore jusqu'à siccité, et on dissout le sel dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose, en grande partie, par le refroidissement.

En traitant la dissolution de ce sel exactement par de l'acide sulfurique, on précipite toute la baryte; on évapore ensuite la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse. Cette liqueur sirupeuse supporte très-bien une température de + 150°; mais, au-dessus de cette température, elle commence à noircir.

Nous avons déjà dit que l'acide éthérosulfurique est parfaitement isomère avec le bisulfate éthylique, et on a tout lieu de croire qu'il n'y a d'autre différence, si ce n'est que le dernier renferme l'oxyde éthylique comme base, éliminable par des bases plus fortes, tandis que le premier est une combinaison d'éther avec l'acide sulfurique à l'état d'une copule non séparable.

L'acide éthérosulfurique est remarquable par sa grande stabilité; il n'est décomposable ni par l'ébullition dans l'eau, ni par les solutions alcalines en excès. Il a une saveur fortement acide, et ne peut pas être obtenu à l'état solide; il a l'aspect d'un liquide épais, il expulse l'acide carbonique des carbonates, et forme, avec toutes

les bases jusqu'à présent employées, des sels très-solubles. Ces sels, à l'état solide, supportent une chaleur de + 300°, sans se décomposer. Par la distillation sèche, il ne développe ni de l'alcool ni de l'huile de vin ; mais l'éther et l'acide sulfurique qui s'y trouvent se détruisent réciproquement, pendant que la masse charbonne. A + 350°, il se dégage de l'acide sulfureux et des produits doués d'une odeur d'ail, qu'on n'a pas encore suffisamment examinés. On obtient les éthérosulfates, soit directement par la saturation de l'acide, soit par voie de double décomposition en employant le sel barytique.

Éthérosulfate (iséthionate) *potassique*, $\dot{K}\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}$. Il cristallise, par un refroidissement lent de sa dissolution saturée à chaud, en prismes rhomboïdaux transparents, ou en larges feuilles. Il est inaltérable à l'air ; il entre en fusion à environ + 300°, perd une partie de son poids, et commence seulement à se décomposer à + 350°.

Éthérosulfate (iséthionate) *ammonique*, $\dot{A}m\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}$. Il cristallise facilement en grands prismes rhomboïdaux, obliques, inaltérables à l'air. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il ne devient pas acide par l'évaporation ; il fond à + 120°, sans décomposition ni perte de poids.

Éthérosulfate (iséthionate) *barytique*, $\dot{B}a\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}$. Il produit, dans une solution sirupeuse chauffée doucement, des cristaux transparents, assez volumineux, mais irréguliers. Par un refroidissement brusque, la dissolution se prend en une masse composée de feuilles hexagonales. Le sel est inaltérable à l'air, et quand il a été bien desséché, on peut le chauffer jusqu'à 300° sans qu'il diminue de poids ; à cette température, il fond en une masse transparente, qui devient cristalline par la congélation. A une température plus élevée, il commence à se décomposer, en se boursouflant comme de l'alun qu'on calcine. Il est très-soluble dans l'eau, mais difficilement soluble dans l'alcool, qui le précipite à l'état pulvérulent de sa dissolution aqueuse concentrée. Quand cette solution ne contient pas d'éthionate barytique, on peut la faire bouillir aussi longtemps qu'on veut, sans qu'il se forme de sulfate barytique.

Éthérosulfate (iséthionate) *plombique*, $\dot{P}l\dddot{S} + \dot{A}e\dddot{S}$. Il cristallise facilement en aiguilles dures, groupées en étoiles.

Éthérosulfate (iséthionate) *cuivrique*, $\dot{C}u\,\dddot{S} + \dot{A}e\,\dddot{S}$. Il cristallise, d'une solution sirupeuse, en octaèdres réguliers, d'un vert de mer, inaltérables à l'air et dans le vide sur l'acide sulfurique. De + 120° à 130°, ces cristaux abandonnent 10 pour cent ou 2 atomes d'eau. Ils se colorent alors en blanc de lait et perdent leur transparence.

Éthérosulfate (iséthionate) *argentique*, $Ar\,\dddot{S} + \dot{A}e\,\dddot{S}$. Il est très-soluble, et cristallise en larges feuilles brillantes.

Acide sulfurique copulé problématique. Pendant la préparation de l'acide éthérosulfurique au moyen de l'acide sulfurique anhydre et de l'éther, *Liebig* obtint, après la saturation de l'acide par le carbonate barytique, outre l'éthérosulfate, un sel barytique beaucoup moins soluble. Il plongea, dans un flacon refroidi à 0°, contenant de l'acide sulfurique anhydre, un tube de verre rempli d'éther anhydre. L'éther absorba la vapeur de l'acide, et devint à la fin épais comme un sirop. Ce liquide sirupeux fut étendu de son volume d'éther, et la liqueur versée goutte à goutte dans quatre fois son volume d'eau. Dans cette réaction, il se développe de l'acide sulfureux, dont la formation doit amener un changement dans le rapport atomique du carbone et de l'hydrogène de l'éther, en donnant pour produit un acide sulfurique copulé. On fait bouillir la solution aqueuse jusqu'à disparition de toute trace d'acide sulfureux et d'éther, ce qui exige environ trois heures; on remplace l'eau à mesure qu'elle se vaporise. La liqueur se colore d'ordinaire en brun. On la sature par du carbonate sulfurique, et on évapore la liqueur filtrée jusqu'à réduction de moitié : il se dépose un sel barytique peu soluble, dont le volume augmente encore par le refroidissement. On étend ensuite la liqueur de son volume d'alcool, qui précipite encore un peu de ce sel. L'éthérosulfate barytique reste en dissolution. Le sel précipité, on le lave à l'alcool et on le dissout dans l'eau bouillante : il se dépose, par le refroidissement, en lamelles rectangulaires quadrilatères. Il exige pour se dissoudre 40 parties d'eau bouillante, et ne se dissout pas même dans l'alcool hydraté. Il est anhydre, et donne, par la distillation sèche, de l'eau, de l'acide sulfureux, du soufre, et il reste dans la cornue du sulfate barytique noirci par du charbon.

D'après l'analyse de *Redtenbacher*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	1	3,463
Hydrogène.....	6	1,726
Oxygène.....	1	4,610
Acide sulfurique....	1	23,082
Sulfate barytique...	1	67,119

Ce résultat correspond à la formule : $\dot{B}a\,\dddot{S} + CH^6O\dddot{S}$. *Redtenbacher* établit pour cela la formule $\dot{B}a\dddot{S} + CH^2\dddot{S} + 2\dot{H}$. Mais, d'après l'analyse de *Liebig*, ce sel est anhydre, ou du moins on n'en peut pas éliminer d'eau par la chaleur.

Liebig trouva que l'acide séparé par l'acide sulfurique est fortement acide, et qu'il supporte l'ébullition. On n'en a préparé que le sel barytique. *Liebig* proposa d'appeler cet acide *acide méthionique*, nom qui ne pourra pas être conservé, parce qu'il implique l'idée d'un composé méthylique ; mais pour cela il n'aurait que la moitié du carbone nécessaire.

Sulfite éthylique, $\dot{A}e\,\dddot{S}$. Il a été découvert, en 1846, par *Ebelmen* et *Bouquet*. On l'obtient en faisant tomber goutte à goutte de l'alcool anhydre dans du chlorure de soufre, contenu dans une cornue tubulée : il se développe de la chaleur et beaucoup de gaz acide chlorhydrique. Il est indifférent que le chlorure sulfurique soit complétement ou incomplétement saturé de chlore, car il se sépare un excès de soufre. Quand on a ajouté assez d'alcool pour décomposer tout le chlorure sulfurique, on soumet la liqueur à la distillation : elle ne commence à bouillir que vers + 80°, et il passe dans le récipient de l'alcool mêlé d'acide chlorhydrique. Puis le point d'ébullition s'élève rapidement, la liqueur se colore en rouge brun, et le soufre déposé fond. Dès que le point d'ébullition a dépassé + 150°, on change de récipient, et on recueille ce qui passe entre + 150° et + 170°. Il reste du soufre fondu dans la cornue.

On rectifie à plusieurs reprises le dernier produit de la distillation, en recueillant à part ce qui passe en premier et en dernier lieu. La portion intermédiaire est le sulfite éthylique, qui, s'il est parfaitement pur, a son point d'ébullition à + 160°.

C'est un liquide clair, incolore, doué d'une odeur éthérée par-

ticulière, qui rappelle l'essence de menthe. Il a une saveur d'abord fraîche, puis brûlante, suivie d'un arrière-goût d'acide sulfureux. Son poids spécifique est 1,106 à 0°, et 1,085 à + 16°. Il bout, comme nous venons de le dire, à + 160°. Il s'enflamme difficilement, et ne brûle que lorsqu'il est devenu chaud, en répandant une flamme bleuâtre et une forte odeur d'acide sulfureux. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool, d'où il est séparé par l'eau, qui ne tarde pas à le décomposer en acide sulfureux et en alcool. Cet effet est aussi produit par l'humidité de l'air; il est instantané avec l'hydrate potassique.

D'après les analyses d'*Ebelmen* et de *Bouquet*, le sulfite éthélique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	4	34,793		
Hydrogène.....	10	7,225		
Soufre.....	1	23,245	Oxyde éthylique.	53,597
Oxygène.....	3	34,737	Acide sulfureux.	46,403

Poids atomique : 863,63. Formule : $C^4H^{10}O + SO^2$. Le poids spécifique de la vapeur fut trouvé par l'expérience = 4,78. D'après le calcul, il est = 4,7732, en supposant que 2 volumes de vapeur d'oxyde éthylique et 2 volumes de gaz acide sulfureux (correspondant à 1 atome) se soient condensés en 2 volumes.

La formation de cet éther n'a pas encore été assez clairement expliquée. Quand 1 atome d'alcool réagit sur du chlorure sulfurique, de manière à produire de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux, il se forme 1 atome d'oxyde éthylique, 1 équivalent d'acide chlorhydrique et $\frac{1}{2}$ atome d'acide sulfureux; d'où il suit que, sur chaque atome de chlorure sulfurique SCl^2, qui se change en acide sulfureux, il doit y avoir 2 atomes d'alcool transformés en éther, pour donner naissance à 1 atome d'acide sulfureux, qui peut alors s'unir à l'un des atomes de l'oxyde éthylique produit. Mais les expériences n'indiquent pas à quoi a servi le second atome. Des deux équivalents d'acide chlorhydrique, l'un peut sans doute avoir produit 1 atome de chlorure éthylique volatil, ce qui explique bien la transformation; mais les expériences ne parlent pas d'une production si abondante de chlorure éthylique, et il reste encore à savoir si l'oxyde éthylique n'aurait pas servi à la formation des

produits colorés et moins volatils, comme, par exemple, le sulfure éthylique.

Nitrate éthylique (éther nitrique), $\dot{A}e\dddot{N}$. On a longtemps essayé en vain de préparer ce composé; mais on n'obtenait jamais que du nitrite éthylique. Enfin, en 1843, *Millon* parvint à l'obtenir. La décomposition de l'acide nitrique s'établit plus facilement et plus tôt qu'à la température où commence son action catalytique. *Millon* fit l'application de cette remarque, à savoir que l'urée, quand on la mêle avec de l'acide nitrique contenant de l'acide nitreux, décompose ce dernier et se décompose elle-même tant qu'il reste encore de l'acide nitreux; après quoi l'acide nitrique s'unit à la partie non détruite de l'urée pour former un sel. En conséquence, il essaya de mêler l'acide nitrique d'alcool, et d'y ajouter, avant l'application de la chaleur, du nitrate d'urée, qui devait détruire tout l'acide nitreux au moment de sa formation. Cet essai réussit.

Voici le procédé de *Millon :* On mêle de l'acide nitrique de 1,401 poids spécifique, exempt d'acide nitreux et d'acide chlorhydrique, avec son poids d'alcool de 0,835 densité, par exemple, avec 60 à 70 grammes de chaque; puis on y dissout 1 à 2 grammes de nitrate d'urée, qui n'a pas besoin d'être décoloré, mais qui ne doit pas renfermer de chlorure. Suivan *Millon*, il ne faudrait pas employer plus de 150 grammes de ce mélange. On en distille, à une douce chaleur, les $\frac{7}{8}$, et on interrompt la distillation lorsqu'il en reste environ encore $\frac{1}{8}$. L'opération est conduite doucement. Il passe d'abord de l'alcool, puis un mélange d'alcool et d'éther; enfin il ne passe plus que de l'éther nitrique, qui tombe au fond du liquide distillé. Lorsqu'il reste encore $\frac{1}{8}$ du mélange, on ôte la cornue du feu, parce que ce résidu d'acide a été tellement concentré qu'il se produit facilement une décomposition tumultueuse. Au lieu de cela, on peut aussi ajouter encore une petite portion d'alcool, et obtenir une plus grande quantité d'éther par une distillation continuée.

Le produit de la distillation contient de l'alcool et de l'acide nitrique mêlé d'éther nitrique. On l'agite avec une solution d'un peu d'hydrate potassique dans l'eau, puis avec de l'eau pure, qu'on enlève de suite. Enfin, on laisse l'éther reposer pendant 48 heures sur du chlorure calcique fondu, et on le rectifie à part.

Le nitrate éthylique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée

particulière, agréable, différente de celle du nitrite éthylique; il a une saveur douceâtre, brûlante, suivie d'un arrière-goût un peu amer. Son poids spécifique est 1,122 à + 17°; son point d'ébullition à + 85°. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanche. Sa vapeur peut aussi s'enflammer doucement; mais à une certaine température, quand on l'allume, elle fait explosion aux dépens de l'acide nitrique. Lorsque *Millon* voulut déterminer le poids spécifique de la vapeur et fermer à la lampe l'ouverture étirée du ballon, il y eut une explosion.

D'après *Millon*, le nitrate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	4	26,406		
Hydrogène....	10	5,484	Oxyde éthylique.	40,677
Nitrogène.....	2	15,384	Acide nitrique .	59,323
Oxygène.....	6	52,726		

Poids atomique : 1137,94. Formule : $C^4H^{10}O+N^2O^5$. — Il ne se décompose pas par la potasse dissoute dans l'eau, tandis qu'il se décompose et donne de l'acide nitrique, quand on le traite par une solution alcoolique de potasse. Il resterait encore à savoir comment il se comporte avec l'ammoniaque, soit à l'état de gaz, soit dans l'eau ou dans l'alcool, afin d'être renseigné relativement à la formation de l'amide d'acide nitrique $=\ddot{N}H^2+\ddot{N}$, que nous avons déjà appris à connaître à l'état copulé. — L'acide sulfurique concentré dissout jusqu'à un quart de son poids d'éther nitrique; mais bientôt après la solution développe des vapeurs rouges : l'éther se décompose, et la masse noircit. L'acide nitrique le détruit, et il ne paraît pas qu'il existe de binitrate éthylique, ni de combinaison d'éther neutre avec des nitrates. L'acide chlorhydrique le décompose avec développement de chlore. Le gaz chlore agit de même. L'iode s'y dissout en violet, mais sans en altérer la composition.

Nitrite éthylique (éther nitreux, naphthe de nitre), $\dot{A}e\ddot{N}$. D'après le mode de préparation employé, les affinités des éléments de l'alcool et de l'acide nitrique sont sollicitées de manière à former de l'acide carbonique et de l'eau jusqu'à production d'acide nitreux qui s'unit alors à l'éther, qui se développe par la force catalytique de l'acide.

Le nitrite éthylique, découvert en 1681 par *Kunckel*, tomba en oubli jusqu'en 1740, époque à laquelle *Navier* et *Sébastiani* l'ont soumis à un nouvel examen. L'action réciproque de l'éther et de l'alcool est en général très-violente, et elle peut aller jusqu'au point où le mélange s'enflamme et fait explosion. Il est donc très-difficile d'obtenir de l'éther nitreux par la distillation, par le mélange de ces deux corps, sans qu'il se forme en même temps une grande quantité d'autres produits, dès que la température du mélange s'est suffisamment élevée. On connaît un grand nombre de recettes pour la préparation de cet éther; nous ne décrirons que les suivantes.

1. *Thénard* prescrit de mêler dans une cornue tubulée, spacieuse, parties égales d'alcool et d'acide nitrique de 1,284; de mettre ensuite la cornue en communication avec un appareil de Woulf, composé de cinq flacons, dont le premier est vide et les quatre autres à moitié remplis d'eau saturée de sel marin. Chacun de ces flacons est entouré de glace pilée et de neige, et toutes les jointures sont bien lutées. Tout étant bien disposé, on met quelques charbons sous la cornue placée sur un fourneau; aussitôt qu'on aperçoit des bulles de gaz au milieu du liquide, on retire le feu et on modère l'ébullition, qui s'établit d'elle-même, en jetant de temps à autre de l'eau sur la cornue avec une éponge. L'opération marche avec rapidité, et elle est terminée dès que la liqueur cesse de bouillir. On trouve l'éther dans les flacons; le premier en contient le plus; dans les autres sa quantité va en diminuant. On réunit les différentes portions d'éther, et on purifie le tout par le procédé qui sera indiqué plus loin.

2. *Buchholz* conseille de mêler 16 parties d'alcool de 0,83 avec 5 parties d'acide sulfurique de 1,85, et 8 parties de nitre fondu et grossièrement pillé; de distiller 12 parties de ce mélange, et de rectifier le produit de la distillation.

3. La méthode de *Black* est, à mon avis, celle qui donne le plus d'éther nitreux, et qui est la plus facile. Je vais la décrire telle que je l'ai exécutée. On verse dans un flacon cylindrique 9 parties d'alcool de 0,83, au moyen d'un entonnoir qui se rend jusqu'au fond du flacon, et dont l'ouverture est très-étroite; on fait arriver sous l'alcool 4 parties d'eau distillée, en ayant soin d'éviter que les deux liquides ne se mêlent; enfin on fait arriver sous l'eau 8 parties d'acide nitrique fumant et concentré, en pre-

nant la même précaution. Dans cet état, le flacon contient trois couches, dont la première, celle du fond, consiste en acide, la seconde en eau, et la troisième en alcool. Le flacon doit être plein jusqu'aux $\frac{4}{5}$, et il doit être trois fois plus haut qu'il n'est large, sans quoi la couche d'eau devient trop mince. On place le flacon dans un lieu dont la température ne s'élève pas au delà de + 15°, et on s'arrange de manière à ne pas avoir besoin de le déplacer. Dès qu'on y a introduit les trois liquides, on ferme l'ouverture du flacon au moyen d'un bouchon percé et muni d'un tube mince, recourbé, dont la branche latérale se rend jusqu'au fond du flacon étroit, à moitié plein d'alcool. L'acide et l'alcool finissent par se rencontrer au milieu de l'eau, qui se trouble d'abord un peu, et devient ensuite bleue, ensuite verte, et à la fin limpide et incolore. Il s'établit un faible dégagement de gaz, accompagné d'un son particulier. D'abord il se dégage du gaz acide carbonique, puis du gaz nitrique, dont la quantité va en augmentant, tandis que celle du gaz acide carbonique diminue sans cesse, sans que cependant le dégagement de ce dernier s'arrête jamais. Peu à peu les trois liquides se mêlent tellement, que la couche d'eau descend de plus en plus bas, et à la fin il ne reste que deux couches, dont l'une, la supérieure, est jaune et consiste en éther nitreux, tandis que l'autre, inférieure, est incolore et acide. Vers la fin de la formation de l'éther, il se dégage, outre les gaz déjà nommés, une petite quantité de gaz oxyde nitreux. La quantité de ces gaz n'est pas grande; mais comme ils sont saturés d'éther, on les fait passer à travers l'alcool, qui s'empare de l'éther, et peut ensuite servir à préparer une autre portion d'éther. Au bout de 48 ou 60 heures au plus, l'éthérification est terminée; on ouvre le flacon, et, à l'aide d'un siphon, on décante l'éther, qui nage à la surface de la liqueur acide. Dans cette opération, la plus grande partie de l'alcool et de l'acide ne subit que les changements nécessaires à la formation de l'éther, tandis que, quand on a recours à la distillation, l'acide exerce une action destructive, qui diminue beaucoup la quantité du produit obtenu.

Black conseille d'employer un flacon fort et bien bouché, et de pratiquer dans le bouchon un trou fin dès que l'opération est terminée, pour que les gaz puissent s'échapper; mais cette manière de procéder n'offre point d'avantage, car l'éther se vaporise, dans

ce cas, avec les gaz qui se dégagent, et en outre il se trouve lui-même saturé de gaz.

4. *Gay-Lussac* a fait voir que l'acide nitreux et l'alcool se combinent facilement pour former une espèce d'éther; mais pour cela il faut que l'acide nitreux soit employé sous une forme convenable. Je ne me rappelle pas qu'on ait essayé de distiller du nitrite potassique, facile à préparer, avec de l'alcool et de l'acide sulfurique. *Liebig* a pour cela indiqué la méthode suivante: Dans une cornue, on chauffe 1 partie d'amidon avec 10 parties d'acide nitrique de 1,3 densité. Du col de la cornue on conduit, à travers un bouchon de liége fermant hermétiquement, un long tube de verre de 24 à 36 pouces de long, courbé à angle droit, jusqu'au fond du flacon tubulé. Le tube doit être rafraîchi, pendant l'opération, avec des draps imprégnés d'eau froide. Le flacon contient un mélange de 2 parties d'alcool de 0,85 et 1 partie d'eau; il est plongé dans un vase entouré d'eau froide. De l'autre ouverture du flacon sort un tube de verre qui traverse un appareil réfrigérant, et est muni d'un récipient propre à recueillir l'éther.

L'amidon décompose l'acide nitrique en acide nitreux. Celui-ci se rend dans l'alcool hydraté, qui se change par là immédiatement en éther avec un dégagement de chaleur. Il faut le tenir assez froid pour que la température ne dépasse pas + 17° à + 18°. A cette température, l'éther produit est à l'état de vapeur, et passe, d'une manière non interrompue, abondamment dans le récipient. Il reste un peu d'alcool, que l'on peut enlever par l'eau; puis on verse l'éther décanté sur du chlorure calcique fondu, pour le dépouiller d'eau.

5. *Pedroni* prescrit de mêler 9 parties d'alcool (dont la densité n'a pas été indiquée) avec 8 parties d'acide sulfurique, et d'y dissoudre 11 parties de nitrate ammonique. La distillation doit se faire ensuite tranquillement au feu libre. On recueille l'éther dans un récipient entouré d'eau glacée. Il est mêlé d'un peu d'alcool et d'aldéhyde, que l'on peut enlever par l'agitation avec une faible lessive de potasse.

L'éther nitreux est ordinairement acide, et mêlé avec un peu d'alcool. Pour le rectifier, on l'agite avec un volume d'eau égal au sieu, contenant en dissolution un peu plus d'alcali caustique qu'il n'en faut pour saturer l'acide non combiné. On décante en-

suite l'éther, et on le distille sur une petite quantité d'un mélange de chlorure calcique et de magnésie calcinée.

L'éther nitreux est d'un jaune pâle; il a une odeur éthérée qui tient en même temps des pommes de reinette mûres; sa saveur douceâtre et brûlante rappelle aussi un peu celle des pommes. Son poids spécifique est, suivant *Dumas* et *Boullay*, de 0,886 à + 4°. Sous la pression de $0^m,76$, il bout, d'après *Thenard*, à la température de + 21°. *Liebig* cependant pense que ces données ne sont pas exactes. Il est très-inflammable, et brûle avec une flamme claire et blanche.

Pendant la formation de cette espèce d'éther, il se forme toujours inévitablement de l'aldéhyde, qu'on n'a pas songé à séparer avec assez de soin. On en constate la présence en agitant l'éther avec une solution aqueuse d'hydrate potassique. L'éther pur ne s'altère pas par là: il conserve son odeur, et la liqueur reste incolore. Mais si l'éther est mêlé d'aldéhyde, celui-ci est pris par la potasse et décomposé: il se produit de la résine d'aldéhyde, qui colore la lessive en jaune ou jaune brun. L'éther pur, dépouillé d'aldéhyde, a, d'après *Liebig*, un poids spécifique de 0,947 à + 15°, et son point d'ébullition à + 16°,4.

Le nitrite éthylique se dissout en petite quantité ($\frac{1}{48}$) dans l'eau, et cette solution s'acidifie en peu de jours: elle renferme de l'acide nitrique et de l'acide saccharique, et reste jaune, même après la destruction de tout l'éther. Le nitrite éthylique dissout du soufre et du phosphore en petite quantité, et se comporte au reste comme l'éther en général.

Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool. Un tel mélange est employé, en médecine, sous le nom de *spiritus nitrico-æthereus*, ou de *spiritus nitri dulcis*. D'après la pharmacopée suédoise, on le prépare en mêlant 4 parties d'alcool de 0,833 dans une cornue spacieuse, avec 1 partie d'acide nitrique fumant, et on en distille 3 parties au bain-marie. Pour enlever l'acide libre, on distille le produit sur de la magnésie, ou mieux encore sur du tartrate potassique neutre (qui se change, par l'acide libre, en tartre), et on conserve le produit de la distillation dans un flacon bien rempli et bien bouché. Son poids spécifique est 0,830. Il se conserve mieux que l'éther seul.

Duflos prescrit de mêler ensemble 2 parties de salpêtre en poudre fine, 2 parties d'acide sulfurique étendu d'eau jusqu'à 1,63

densité, et 10 parties d'alcool de 0,95, et de distiller le mélange. On peut se servir d'un récipient tubulé, fortement refroidi, d'où l'on fait arriver la vapeur dans l'eau, et on continue la distillation presque jusqu'à siccité. En agitant le produit de la distillation avec un peu d'hydrate calcique, on le dépouille d'acide libre; puis on le décante et on le distille sur 2 à 3 parties de nitrate calcique bien sec, pour enlever l'eau. Dans la rectification, on met de côté le liquide acide qui a passé d'abord, et qui est environ le $\frac{1}{20}$ du volume de l'alcool employé; ce qui vient après est d'environ 0,81, poids spécifique. On le verse dans un flacon bien sec qu'on bouche bien, et qu'on préserve de l'humidité. Dans cet état, il ne s'acidifie pas; mais dès qu'il a le contact de l'air humide, il commence à devenir acide. Mais sur du papier de tournesol sec, il s'évapore sans le rougir; sur le même papier humide, il laisse une tache rouge.

D'après les analyses de *Dumas* et de *Boullay*, cet éther se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	4	32,036		
Hydrogène....	10	6,653	Oxyde éthylique.	49,351
Nitrogène.....	2	18,664	Acide nitreux. .	50,649
Oxygène.....	4	42,687		

Poids atomique : 937,94. Formule : $C^4 H^{10} O + N^2 O^3$. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience = 2,627. D'après le calcul, elle est = 2,6941, en admettant que 2 volumes de gaz oxyde éthylique et 2 volumes de gaz nitreux se sont condensés en 4 volumes.

Ainsi, la théorie de la formation de l'éther nitreux est la suivante : Une partie de l'alcool réduit l'acide nitrique à l'état d'acide nitreux, qui décompose l'alcool en éther et en eau. Il se fait en même temps un dégagement de gaz acide carbonique. Cette réaction s'étend ensuite plus loin, même sans le secours de la chaleur; en sorte qu'une portion de l'acide est réduite à l'état d'oxyde nitrique, et à la fin à l'état d'oxyde nitreux. Outre l'éther, il se forme de l'acide acétique, de l'acide malique et des traces d'acide oxalique, qui se trouvent en dissolution dans la liqueur acide, à la surface de laquelle s'est rassemblé l'éther, ou dont on l'a séparé par la distillation. Si, après en avoir séparé l'éther, on chauffe cette

liqueur obtenue à froid, elle dégage une nouvelle quantité d'acide carbonique et de gaz oxyde nitrique, parce que l'alcool qui s'y trouvait encore est décomposé; dans ce cas, la quantité de l'acide oxalique éprouve une augmentation sensible. On avait présumé que l'éther nitreux devait toujours être mêlé avec de l'éther acétique, parce qu'il se produit toujours de l'acide acétique pendant la formation de l'éther; mais l'éther nitreux, du moins celui qu'on obtient par le procédé de *Black*, n'est pas dans ce cas, car lorsqu'on le décompose par l'eau et par l'hydrate calcique, on n'obtient pas la plus petite trace d'acétate calcique.

Transformation du nitrite éthylique. 1. *A température élevée.* Quand on le fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé jusqu'au rouge, il donne, outre les produits que fournit l'éther ordinaire, du gaz oxyde nitrique, du gaz nitrogène et du cyanure ammonique.

2. *Aux dépens de l'air et de l'eau.* L'éther nitreux se décompose peu à peu de lui-même; il dégage alors du gaz oxyde nitrique, et devient acide. Cette décomposition fait des progrès très-rapides quand on laisse séjourner l'éther sur de l'eau, et surtout quand on le laisse en contact avec une liqueur alcaline. Dans ce dernier cas, il se trouve quelquefois décomposé en moins d'une semaine. Pendant cette décomposition, la liqueur ou la base s'empare de l'acide nitreux et de l'acide malique. Pour le conserver, il faut l'avoir parfaitement privé d'eau, et le renfermer dans un flacon bien bouché, qui en soit plein. On assure que cet éther se conserve longtemps quand on le mêle avec du suroxyde de manganèse et qu'on le distille sur de la magnésie pure, après l'avoir laissé plusieurs semaines en contact avec l'oxyde manganique. Cette opération est fondée sur la supposition que l'acide libre qu'on rencontre dans l'éther décomposé provient de ce que l'oxyde nitrique s'oxyde au contact de l'air, et que l'oxyde manganique transforme l'oxyde nitrique en acide, qui se trouve ensuite saturé par la magnésie. Mais quand même la supposition relative à ce moyen de prévenir l'acidification de l'éther se trouverait confirmée, elle serait inexacte, en ce que ce n'est pas seulement l'acide nitreux qui rend l'éther acide; en effet, la plus grande partie de l'acide qu'on trouve dans l'éther consiste en acide malique, dont la formation est un dégagement de gaz oxyde nitrique, lequel absorbe ensuite l'oxy-

gène de l'air, et se transforme ainsi en acide. L'éther a une si grande tendance à donner naissance à de l'acide malique, que lorsqu'on le mêle par petites portions avec une solution de sulfate ferreux, le liquide est bientôt coloré en noir par du gaz oxyde nitrique; et si l'on ajoute à cette dissolution, en la remuant bien, une certaine quantité d'éther, qu'on laisse reposer pendant 12 heures, on trouve au fond du flacon un dépôt assez considérable de sous-malate ferrique. Si l'on introduit de l'éther avec du lait de chaux dans un flacon muni d'un tube propre à conduire le gaz, l'éther disparaît peu à peu, et il se dégage du gaz oxyde nitrique; l'hydrate calcique, non dissous, se colore en jaune, et la liqueur contient du malate et du nitrate calciques, mais on n'y trouve pas la plus légère trace d'acétate.

3. *Action de l'hydrate potassique.* On peut agiter l'éther avec de l'hydrate potassique, et le laisser quelques heures en contact sans qu'il y ait réaction, tandis qu'une solution alcolique d'hydrate potassique produit aussitôt du nitrate potassique et de l'alcool.

Le *phosphate éthylique* ne paraît pas pouvoir exister. L'acide phosphorique catalyse, il est vrai, l'alcool; mais il paraît produire aussitôt la modification neutre, c'est-à-dire l'éther, qu'il prend comme copule, et qu'il n'abandonne que par la destruction. De là résulte un acide phosphorique copulé, que nous appellerons

Acide éthérophosphorique (acide phosphovinique), $\dot{H}^2\dddot{P} + \dot{A}e$. Cet acide fut découvert par *Lassaigne*. Nous en devons la description détaillée à *Pelouze*, dont les résultats ont été plus tard confirmés par *Liebig*.

Pelouze indique le procédé suivant pour obtenir ce corps acide: On mêle ensemble 100 parties d'alcool de 0,95, et 100 parties d'acide phosphorique, concentré au point de former un sirop épais. On chauffe le mélange jusqu'à + 80°, et on le maintient pendant quelques minutes à cette température; après quoi on le laisse reposer pendant 24 heures. On étend le mélange de 8 à 10 fois son volume d'eau, on le sature avec du carbonate barytique atténué par la lévigation; on le fait bouillir pour séparer l'alcool, puis on le refroidit jusqu'à + 70°, et on filtre. En se refroidissant, le liquide laisse déposer un sel cristallin, incolore, qui est le phosphate éthylo-barytique. On disssout ce sel dans l'eau, et on le décompose par l'acide sulfurique. 100 parties du sel cristallisé exi-

gent, pour être complétement décomposées, 25 parties et $\frac{1}{3}$ d'acide sulfurique concentré.

Après avoir séparé le sulfate barytique par la filtration, on évapore l'acide d'abord sur le bain-marie, puis dans le vide à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique. On ne peut le concentrer que jusqu'à la consistance d'une huile épaisse; après quoi il ne se concentre plus, mais il ne se décompose pas comme l'acide sulfurique. On peut l'obtenir aussi en décomposant par l'hydrogène sulfuré le sel double plombique, qui est très-peu soluble dans l'eau.

L'acide éthérophosphorique concentré est très-acide, et soluble en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse étendue supporte l'ébullition. Sa solution concentrée se décompose : il se dégage d'abord un mélange d'alcool et d'éther, ensuite de l'hydrogène carboné et de l'huile du vin, et l'acide se colore en noir par du charbon. Une solution concentrée au point qu'elle commence à se décomposer laisse quelquefois déposer de petits cristaux brillants, qui paraissent être la combinaison à l'état solide. On n'a pu remarquer que les différentes modifications isomériques de l'acide phosphorique employé à préparer cet acide aient apporté quelque changement dans ses propriétés. Il précipite toujours le blanc d'œuf. L'acide éthérophosphorique se forme presque aussi facilement et en aussi grande quantité à froid qu'à l'ébullition, et de 4 parties d'acide phosphorique, une seule a pu se transformer en acide éthérophosphorique. Toutefois, il est probable que ce faible rendement tient à ce que *Pelouze* a employé un acide trop étendu et de l'alcool non anhydre. On ne peut produire d'acide éthérophosphorique lorsque le poids spécifique de l'acide phosphorique est de 1,2.

Pelouze a analysé le sel double barytique par la combustion. Il a trouvé les résultats suivants pour la composition de l'acide contenu dans ce sel :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone...	4	22,177
Hydrogène.....	10	4,605
Oxygène.....	1	7,381
Acide phosphorique.....	1	65,837

Poids atomique : 1354,94. Formule : $C^4 H^{10} O + \dddot{P}$. Il se compose de 1 atome d'éther et de 1 atome d'acide phosphorique. Mais l'atome d'éther ne diminue en rien la capacité de saturation de l'acide ; car celui-ci forme des sels, comme s'il était libre, avec 2 atomes de base.

Il paraîtrait contenir l'acide phosphorique, puisqu'il précipite l'albumine. La formule de l'acide hydraté doit alors être : $\dot{H}^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. La propriété qu'il a de séparer à l'état étendu, par l'ébullition, tant de l'alcool que de l'éther, ne nous apprend rien de certain sur la modification où se trouve l'oxyde éthylique. Cependant il est incontestable que les composés éthyliques, décomposables par l'eau à une température pas trop élevée, ne donnent jamais de l'éther, mais de l'alcool. Par l'ébullition avec la potasse en excès, l'acide éthérophosphorique ne se décompose pas ; d'où il suit que l'oxyde éthylique ne s'y trouve pas comme base, mais comme copule.

On prépare les *éthérophosphates* le plus convenablement en traitant le sel barytique par les sulfates d'autres bases, ou, si cela est impossible, en saturant l'acide libre par un carbonate. On ne s'est pas encore assuré si l'acide éthérophosphorique forme des sursels ou des soussels, bien que leur existence soit très-probable. Chauffés seuls, les éthérophosphates ne donnent pas d'éther jusqu'à la température où l'éther se détruit et les produits de la distillation sèche prennent naissance. Mais si l'on mêle le sel préalablement avec de l'hydrate potassique, on obtient, à une certaine température, en partie de l'éther, en partie de l'alcool, et il reste un sousphosphate.

Éthérophosphate potassique, $K^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. C'est un sel si soluble dans l'eau, qu'on l'obtient difficilement en cristaux. A une douce chaleur, il fond dans son eau de cristallisation.

Éthérophosphate sodique, $\dot{N}a^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. Il se comporte comme le sel précédent.

Éthérophosphate barytique, $\dot{B}a^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. Il cristallise en tables hexalatères, incolores ; il est inodore, et a la saveur des sels de baryte. Le maximum de sa solubilité dans l'eau est à + 40° : 100 parties d'eau dissolvent 9,36 parties de sel. Voici la différence de

solubilité à des températures différentes, l'eau étant représentée par 100 parties:

Température :	0°	5°	20°	40°	50°	60°	80°	100°
Sel :	3,40	3,30	6,72	9,36	8,87	8,08	4,49	2,80

Il suit de là qu'en chauffant une solution saturée à + 40° jusqu'à l'ébullition, la plus grande partie du sel se précipite, et celui-ci renferme alors la même quantité d'eau de cristallisation que le sel cristallisé aux températures ordinaires. Cette quantité est 30,575 pour cent, ce qui fait un peu plus de 13, mais non 14 pour cent. Nous avons déjà vu précédemment que le glycérophosphate barytique possède la même propriété de se précipiter par l'ébullition d'une solution saturée à froid. Le sel s'effleurit à l'air, et prend un aspect nacré; cependant il ne perd pas toute son eau sans l'intervention de la chaleur. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il supporte presque la chaleur rouge sans se décomposer; c'est pourquoi il était facile de déterminer très-exactement sa composition.

Éthérophosphate strontique, $\dot{S}r^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. Il cristallise difficilement, et se dissout plus dans l'eau tiède que dans l'eau bouillante.

Éthérophosphate calcique, $\dot{C}a^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. Il est si peu soluble qu'il se précipite, et cela sous forme d'écailles très-brillantes. Il contient de l'eau de cristallisation.

Éthérophosphate plombique, $\dot{P}b^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. C'est le moins soluble de tous ces sels. Il ne renferme pas d'eau.

Éthérophosphate argentique, $\dot{A}g^2 \dddot{P} + \dot{A}e$. Il ressemble au sel calcique par son aspect et son peu de solubilité; il contient de l'eau de cristallisation.

Phosphite éthylique. On ne l'a pu obtenir qu'en combinaison avec de l'acide phosphoreux hydraté ou avec un phosphite.

Biphosphite éthylique, $\dot{A}e^2 \dddot{P} + \dot{H}^2 \dddot{P}$. Il a été découvert et examiné par *Wurtz*. On l'obtient de la manière suivante : On introduit de l'alcool de 0,833 densité dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant, et on y verse goutte à goutte du chlorure phosphorique, avec la précaution qu'il ne se produise pas de chaleur. La liqueur contient alors de l'acide chlorhydrique, du chlo-

rure éthylique, du biphosphite éthylique et de l'acide phosphoreux libre; on l'évapore d'abord à une douce chaleur, jusqu'à ce que le chlorure éthylique et la plus grande partie de l'acide chlorhydrique soient volatilisés; puis, on l'évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique à côté duquel on a placé un vase contenant de la chaux vive pour absorber l'acide chlorhydrique. Le liquide sirupeux qui reste à la fin, on l'étend d'eau et on le sature par du carbonate barytique ou plombique; puis on filtre la liqueur, et on l'évapore dans le vide jusqu'à siccité. Le sel de baryte ainsi obtenu, on le dissout dans de l'alcool anhydre, pour séparer du chlorure barytique qui s'y trouve mêlé; si l'on a affaire au sel de plomb, on le dissout dans de l'alcool de 0,833 densité, qui laisse le chlorure plombique insoluble; on évapore ensuite ces solutions dans le vide. La baryte, on la sépare complétement par l'acide sulfurique, et l'oxyde plombique par le sulfide hydrique; le biphosphite éthylique reste dans la liqueur; mais ce composé est peu stable: on le concentre difficilement sans le décomposer en alcool et en acide phosphoreux. Il vaut mieux l'unir à des bases, en formant des sels doubles solides.

D'après l'analyse que *Wurtz* a faite du sel barytique, le biphosphite éthylique se compose :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	23,708
Hydrogène.....	24	5,908
Oxygène.....	4	15,781
Acide phosphoreux...	2	54,603

Poids atomique : 2534,80. Formule: $\dot{A}e^2\dddot{P} + \dot{H}^2\dddot{P}$. Il est à remarquer que les 2 atomes d'eau admis dans la formule entrent aussi dans les combinaisons salines. On sait que l'acide phosphoreux, de même que l'acide phosphorique, prend dans les sels neutres, sur 1 atome d'acide, 2 atomes de base et 1 atome d'eau, et ce dernier ne s'en va qu'à une température très-élevée. Cette température est si élevée, que l'acide phosphoreux se décompose aux dépens de l'eau; c'est pourquoi il est impossible d'en éliminer l'atome d'eau, surtout pour une base aussi destructible que l'oxyde éthylique. De là suit pour le phosphite éthylique double la formule $\dot{R}^2\dddot{P}\dot{H} + \dot{A}e^2\dddot{P}\dot{H}$.

Phosphite éthylo-potassique, $\dot{K}^2 \dddot{P} \dot{H} + \dot{A}e^2 \dddot{P} \dot{H}$. Il est déliquescent, et forme un liquide sirupeux qu'on ne peut pas, dans le vide, réduire à siccité.

Phosphite éthylo-barytique. Il se réduit, par la dessiccation, en une matière blanche, amorphe, déliquescente, qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Il est précipité de sa solution alcoolique par l'éther. A l'état sec, il ne s'altère pas à l'air, tandis qu'en solution concentrée il ne tarde pas à s'acidifier : l'oxyde éthylique se change en alcool, et il se dépose du biphosphite barytique. Par la distillation sèche, ce sel donne d'abord des produits empyreumatiques volatils, puis du phosphite hydrique, pendant qu'il reste une masse rouge qui paraît être du phosphate barytique coloré par de l'oxyde phosphorique.

Phosphite éthylo-plombique. Il cristallise en écailles brillantes, grasses au toucher et inaltérables à l'air. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther, qui le précipite de sa solution alcoolique.

Phosphite éthylo-cuivrique. Il ne cristallise pas, et se réduit, par la dessiccation, en une masse molle, bleue, déliquescente, dont la solution dépose peu à peu du cuivre métallique.

Phosphoroxyde éthylique. *Le Verrier* trouva qu'en faisant bouillir l'oxyde phosphorique avec de l'éther, l'oxyde se combine avec ce dernier en formant une poudre jaune orange foncé, composée de 90,3 pour cent d'oxyde phosphorique et de 9,7 d'éther ; d'où la formule $\dot{A}e + 5\,P^2\,O$, qui cependant ne paraît pas très-probable. Ce composé n'est pas détruit par l'ébullition avec l'eau. Pendant la dessiccation à l'air, il répand une lueur éclairante, tandis que tout à fait sec il ne luit qu'à + 150°, en exhalant une odeur de phosphide hydrique. Par l'exposition à l'air, le phosphore se change en acide phosphorique qui tombe en déliquium, en laissant un résidu charbonneux et une matière rouge. Enflammé par la chaleur, il brûle comme le phosphore, et le résidu d'acide phosphorique est noirci par du charbon. Il s'unit aussi à la potasse, mais sa combinaison n'a pas été étudiée. Il paraît aussi produire une combinaison semblable, en l'agitant avec de l'acide sulfurique et de l'alcool de 0,80. En ajoutant, à cette solution, de l'eau, on sépare un corps blanc qui rend la liqueur laiteuse. A la lumière du soleil, il se précipite une matière jaune orange qui

paraît être également du phosphoroxyde éthylique. Une solution de 16 p. de phosphore dans 1 p. de sulfide carbonique forme, quand on l'expose sous une couche d'éther pendant 10 à 12 jours, à l'action de la lumière solaire, une croûte jaune orange qui paraît aussi contenir le produit en question.

Perchlorate éthylique, $\dot{A}e\,\ddot{\ddot{C}}l$. *Woehler* et *Weppen* ont montré que l'acide perchlorique entièrement concentré, quand on le distille avec le double de son poids d'alcool de 0,90, convertit ce dernier en éther ordinaire, mais sans qu'il se forme du biperchlorate éthylique dans le résidu. En poussant la distillation trop loin, l'acide noircit sans qu'il se décompose d'ailleurs, et, après une nouvelle addition d'alcool, il donne de nouveau de l'éther par la distillation.

Malgré cette expérience, l'acide perchlorique donne, avec l'oxyde éthylique, un composé neutre qu'on peut obtenir indirectement. Il a été découvert par *Clarke Hare* et *Martin Boyé*. Mais cette espèce d'éther est d'une préparation difficile, à cause des explosions qui surviennent souvent sans raison appréciable.

On l'obtient en mêlant 70 ou tout au plus 90 grains de sulfate éthylo-potassique avec son poids de perchlorate barytique bien débarrassé d'eau. On triture le mélange très-exactement dans un mortier, et on le porte dans une petite cornue communiquant avec un appareil réfrigérant entouré de glace et s'ouvrant dans un petit récipient, tel qu'un tube de verre également entouré de glace. La distillation s'effectue dans un bain d'huile. Ce n'est qu'après que la température du bain a dépassé + 100°, que le dégagement de l'éther commence; après quoi on élève graduellement la température, mais sans dépasser + 170°; si l'élévation de la température se fait avec beaucoup de précaution et lentement, tout l'éther est déjà formé et distillé encore au-dessous de + 170°. Bien que cette distillation, si elle est exécutée à la température indiquée, n'offre pas de danger, on fera cependant bien de garnir l'appareil d'écrans, et l'opérateur devra se munir d'un masque et de lunettes à verres épais, pour se garantir contre une explosion imprévue.

L'éther perchlorique ne se produit ni avec le perchlorate potassique, ni avec le bisulfate éthylique mêlé de perchlorate barytique.

Le véritable danger réside dans le traitement de l'éther; car celui-ci détonne tout aussi inopinément que le chloride nitrique ou l'argent fulminant, et souvent sans cause appréciable. L'éther entraîne ordinairement un peu d'eau, et il y a presque toujours explosion, si l'on peut enlever cette eau autrement que par un fragment de papier brouillard mouillé au bout. Les chimistes nommés conseillent donc de verser préalablement dans le récipient un peu d'alcool anhydre; l'éther en s'y dissolvant ne détermine plus d'explosion. Pour faire des expériences, on prend une petite partie de cette solution, on en précipite l'éther par l'eau, et on jette la liqueur sur un filtre : l'éther reste sur le papier sous forme de gouttelettes, et on peut l'enlever avec moins de danger.

Le perchlorate éthylique est un liquide transparent, incolore, d'une odeur particulière, agréable, d'une saveur d'abord douceâtre, puis brûlante; mis dans l'eau, il tombe rapidement au fond. Il fait explosion au contact d'un corps enflammé ou incandescent, par le frottement, sous le choc du marteau, et quelquefois sans cause manifeste. Cette explosion paraît être plus violente que celle d'aucun autre corps. Il est insoluble dans l'eau; mais il se dissout facilement dans l'alcool, et la solution, si elle n'est pas trop concentrée, brûle sans détonnation si on l'allume. Il ne bout point dans l'eau bouillante et ne détonne pas davantage. En dissolution dans l'alcool et précipité par l'eau, il se décompose en partie. Traité par une solution alcoolique de potasse, il se décompose instantanément avec séparation de perchlorate potassique. En détonnant, il se décompose exactement en 1 atome double d'acide chlorhydrique, 4 atomes d'oxyde carbonique et 4 atomes d'eau.

Borate éthylique. L'acide borique donne avec l'oxyde éthylique deux combinaisons, dont aucune cependant n'est neutre. La combinaison neutre reste encore à préparer.

Biborate éthylique (éther borique), $\dot{A}e\,\dddot{B}^2$. Il a été découvert par *Ebelmen.* On introduit de l'acide borique fondu, anhydre, et réduit en poudre extrêmement fine, dans une cornue tubulée, et on le mêle avec son poids d'alcool anhydre : la température s'élève spontanément à + 50°. On introduit dans la tubulure de la cornue un thermomètre, et on y adapte un récipient parfaitement sec. La masse entre en ébullition à + 95°, et on continue la distillation

jusqu'à ce que le point d'ébullition se soit élevé à + 110°, après quoi on l'interrompt. L'acide borique se gonfle considérablement et se couvre de la partie non distillée, avec laquelle on le laisse en contact pendant 14 à 16 heures; pendant ce temps, l'acide absorbe tout le liquide, et forme une masse demi-fluide que l'on fait digérer 24 heures avec de l'éther anhydre. L'éther dissout le biborate éthylique et sépare l'acide borique, qui se trouve alors uni à 1 atome d'eau, $= \dot{H}\,\dddot{B}$. Dès que la solution s'est éclaircie, on la décante, et on la distille au bain d'huile : l'éther libre et une partie d'alcool, qui était contenue dans l'éther, passent dans le récipient, et laissent l'éther borique dans la cornue; mais ils y sont si opiniâtrément retenus, qu'ils ne distillent qu'à + 200°. La masse qui reste dans la cornue est gommo-visqueuse à cette température, et fume à l'air; mais par le refroidissement elle se prend en une espèce de verre. C'est le biborate éthylique.

A cette occasion, nous ferons remarquer que l'alcool et l'éther, qui ne s'en vont qu'à + 200°, sont retenus par une force autre que celle d'un dissolvant; et il se peut que la masse soit, par exemple à + 140°, du borate éthylique neutre qui se décompose à une température plus élevée, en laissant du biborate éthylique.

L'éther borique (biborate éthylique) est solide à la température ordinaire et transparent comme du verre; mais il peut recevoir les empreintes de l'ongle. A + 40°, il est étirable en fils comme le verre fondu. Il a une faible odeur éthérée, une saveur brûlante, et n'est pas volatil isolément; à + 200°, il fume à l'air, ce qui indique quelque chose de volatil: c'est que sa vapeur est aussitôt décomposée par l'humidité de l'air en alcool et en acide borique; ce dernier se précipite dans l'air et répand de la fumée. Il n'est pas distillable, car il se décompose en laissant de l'acide borique fondu transparent, qui n'est pas noirci par du charbon. On ne paraît pas avoir examiné la nature des produits qui passent. L'éther vitreux est inflammable à l'air, et brûle avec une belle flamme verte, en répandant une fumée blanche, pendant qu'il reste de l'acide borique fondu. Par l'eau, il se décompose en alcool et en acide borique hydraté, qui cristallise, si l'eau ne suffit pas pour le dissoudre. Exposé à l'air, il subit la même altération aux dépens de l'humidité. Frotté en poudre sur la peau, il excite une sensation de chaleur qui est produite aux dépens de l'humidité de l'air.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool anhydre et dans l'éther; ces solutions sont coagulées par l'eau, pendant qu'il se produit de l'acide borique hydraté. D'après l'analyse d'*Ebelmen*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	22,503
Hydrogène.....	10	4,673
Oxygène.....	1	7,489
Acide borique.....	2	65,335

Poids atomique : 1335,29. Formule : $C^4H^{10}O + 2\dddot{B}$. Il résulte de 3 atomes d'acide borique anhydre et de 1 atome d'alcool absolu; de là $\dot{H}\dddot{B}$ et $\dot{A}e\dddot{B}^2$. On n'a pas cherché à savoir si l'on peut obtenir des sels doubles en traitant la solution alcoolique par une quantité convenable d'une base inorganique anhydre ou d'un carbonate anhydre.

Borate biéthylique, $\dot{A}e^3\dddot{B} = \dot{A}e\dddot{B} + 2\dot{A}e$. Il a été obtenu par *Ebelmen* et *Bouquet*, en faisant absorber du gaz de perchlorure borique à l'alcool anhydre.

Voici comment on prépare d'abord le gaz perchlorure borique : On chauffe fortement à une chaleur rouge un mélange intime d'acide borique et de charbon (noir de fumée ou sucre carbonisé, pur de silice), et on l'introduit dans un tube de porcelaine que l'on maintient à l'incandescence, pendant qu'on y fait passer un courant de gaz chlore bien sec. Ce tube doit être plutôt long et étroit, que large et court. Le charbon réduit l'acide borique, et le bore s'unit au chlore pour former du gaz perchlorure borique : il se dégage par le bout du tube un mélange de 3 atomes de gaz oxyde carbonique et de 1 atome de perchlorure borique, que l'on conduit à l'aide d'un tube recourbé dans de l'alcool anhydre contenu dans un flacon, qu'on entoure d'un mélange d'eau et de glace. Le gaz perchlorure borique est absorbé par l'alcool, tandis que le gaz oxyde carbonique s'en va. Il faut avoir soin que le gaz soit tout à fait incolore et qu'il ne renferme que du chlore libre, résultat qu'on obtient en faisant arriver le chlore lentement. Dès que le chlore se manifeste, on enlève le flacon d'alcool, et on ne le remet que lorsque le gaz est redevenu pur. Si l'opération

s'effectue bien, la liqueur se divise à la fin en deux couches, dont la supérieure, incolore, limpide, constitue l'éther produit, tandis que l'inférieure, jaune, est formée d'alcool saturé d'acide chlorhydrique. Dès l'instant où la liqueur commence à se partager, il se dégage du gaz acide chlorhydrique avec le gaz oxyde carbonique; c'est pourquoi il faut faire attention à la grande quantité de gaz acide chlorhydrique qui s'est dégagée dès le commencement.

On enlève la couche supérieure, on la mêle avec quelques gouttes d'alcool anhydre, et on distille la liqueur dans une cornue tubulée où plonge un thermomètre. Il passe d'abord de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, puis la température s'élève très-rapidement, et aussitôt qu'elle a atteint + 115°, on change de récipient, et on recueille tout ce qui distille entre + 115° et + 125°. Il reste dans la cornue une matière sur laquelle nous reviendrons.

Le produit de la distillation est l'éther dont il s'agit. Après plusieurs rectifications fractionnées, on obtient son point d'ébullition invariable à + 119°.

Le borate biéthylique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur particulière assez agréable, et d'une saveur réchauffante, mais amère. Son poids spécifique est 0,8849 à 0°; son point d'ébullition à + 119°. On peut le distiller sans altération. Il est inflammable à l'air, il brûle avec une flamme verte et répand une vapeur blanche, sans laisser de résidu. Il est soluble dans l'eau; mais il s'y décompose au bout de quelques instants, en laissant de l'acide borique. Conservé à l'air, il se décompose par l'effet de l'humidité; en évaporant de l'alcool et laissant de l'acide borique. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	49,398
Hydrogène.....	30	10,259
Oxygène.....	3	16,440
Acide borique.....	1	23,903

Poids atomique : 1824,84. Formule : $3\,C^4\,H^{10}\,O + \dddot{B}$. Le poids spécifique de sa vapeur fut trouvé = 5,14. D'après le calcul, il est = 5,0240, en admettant que 1 vol. de bore et 3 vol. d'oxy-

gène condensés en 3 vol. d'acide borique, et unis à 6 vol. d'oxyde éthylique, forment par la condensation totale 4 volumes.

Après la distillation de l'éther à + 125°, il reste dans la cornue un liquide visqueux qui se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse qui a l'odeur du biborate éthylique; mais sa saveur, au lieu d'être brûlante comme celle de ce dernier, est franchement amère. On y a trouvé 26,7 p. cent de carbone et 6 p. cent d'hydrogène, ce qui prouve que c'est une combinaison éthylique. Pour être un borate éthylique neutre, il faudrait qu'il eût 33,3 p. cent de carbone, à moins qu'on n'admette qu'il se trouve mêlé avec du biborate éthylique. Ce produit est également décomposé par l'eau.

Silicates éthyliques. L'acide silicique forme avec l'oxyde éthylique trois combinaisons, mais dont aucune n'est neutre. Elles ont été découvertes par *Ebelmen.*

Silicate biéthylique, $\dot{A}e^3 \dddot{S}i = \dot{A}e \dddot{S} + 2 \dot{A}e$. On l'obtient en faisant réagir 1 atome de perchlorure silicique liquide sur 3 atomes d'alcool anhydre; il en résulte 1 atome $\dot{A}e^3 \dddot{S}i$ et 3 équivalents d'acide chlorhydrique, sans qu'il se produise immédiatement rien autre chose. On laisse tomber l'alcool goutte à goutte dans le chlorure silicique : il se dégage violemment du gaz acide chlorhydrique, parce qu'il est insoluble dans le perchlorure; ce développement de gaz fixe tant de chaleur, que le mélange se refroidit considérablement. On y ajoute peu à peu l'alcool jusqu'à un poids égal de celui du perchlorure, puis encore un dixième de plus. On peut aussi inversement ajouter le perchlorure goutte à goutte à l'alcool; mais alors le gaz acide chlorhydrique, au lieu de se dégager, est absorbé par l'alcool, et la liqueur s'échauffe de manière qu'il faut l'entourer d'un mélange réfrigérant. Au reste, le résultat est le même. Le liquide clair, incolore, ainsi obtenu, on le distille dans une cornue à laquelle est adapté un thermomètre. A une température de + 90°, il passe d'abord l'excès d'alcool et d'acide chlorhydrique, puis le point d'ébullition s'élève rapidement à + 160°. L'éther passe ensuite entre cette température et + 180°, sans laisser de résidu si l'alcool a été complétement anhydre, puis on le recueille dans un autre récipient. Si l'alcool contient de l'eau, il y aura un résidu sur lequel nous reviendrons. Le dernier produit de distillation est cependant encore acide par suite de quelques traces d'acide chlor-

hydrique qu'il renferme; on y ajoute donc quelques gouttes d'alcool anhydre et on distille ce dernier, qui entraîne l'acide chlorhydrique. Lorsque le point d'ébullition est arrivé à + 165°, on recueille ce qui passe entre + 165° et 170°. Par des rectifications fractionnées on obtient un liquide qui bout entre + 155° et 166°.

L'éther ainsi obtenu est liquide et incolore; il exhale une odeur éthérée, et a une forte saveur de poivre. Il a une réaction neutre sur le papier de tournesol, et son poids spécifique est 0,983 à + 20°. Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante en répandant une fumée blanche, qui est de l'acide silicique très-divisé à l'air. Il est insoluble dans l'eau; après un contact prolongé avec un dissolvant, il commence à se décomposer aux dépens de l'eau, et à déposer de l'acide silicique en gelée. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et en est séparé par l'eau. L'acide sulfurique concentré le décompose en séparant l'acide silicique et formant du bisulfate éthylique. L'acide fluorhydrique concentré le convertit en gaz perfluorure silicique et en alcool. Le chlore le décompose en détruisant l'oxyde éthylique et séparant l'acide silicique. Mêlé avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, il donne sur-le-champ de l'alcool et du silicate potassique. D'après l'analyse d'*Ebelmen*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	45,842
Hydrogène.....	30	9,520
Oxygène.....	3	15,256
Acide silicique.....	1	29,382

Poids atomique : 1966,42. Formule : $3\ C^4\ H^{10}\ O + \dddot{Si}$. *Ebelmen* trouva la densité de la vapeur = 7,32. D'après le calcul, elle est = 7,245, en admettant que 2 volumes d'acide silicique résultant de la condensation de 1 vol. de vapeur de silicium et de 3 vol. d'oxygène et 6 vol. de gaz oxyde éthylique, se sont condensés en 3 vol. D'après la composition de cet éther, bien qu'elle corresponde à celle de l'éther borique, *Ebelmen* a conclu que l'acide silicique se compose de 1 atome de silicium et de 1 atome d'oxygène, qu'il s'unit à 1 atome d'oxyde éthylique, et que les 17 volumes simples se sont condensés en 1 vol., ce qui fait que le calcul

est le même; mais cette manière de voir fait supposer que dans une combinaison de second ordre la condensation se réduit à un seul volume, ce qui n'est pas probable.

Silicate sesqui-éthylique, $\dot{A}e^3 \dddot{S}i^2 = 2\,\dot{A}e\,\dddot{S}i + \dot{A}e$. On l'obtient par la réaction de 1 atome d'alcool, de 1 atome d'eau et 1 atome de perchlorure silicique. Par la décomposition de l'eau, il se forme 3 atomes d'oxyde éthylique, 2 atomes d'acide silicique et 6 équivalents d'acide chlorhydrique. En versant un pareil mélange d'alcool et d'eau goutte à goutte dans du perchlorure silicique, on obtient cette espèce d'éther; mais le liquide ne passe guère à la distillation que lorsque le point d'ébullition est arrivé à + 350°. Ce qui passe à cette température, à laquelle on enlève le thermomètre, est l'éther en question; on le recueille dans un récipient sec.

Le silicate sesqui-éthylique est un liquide incolore, beaucoup moins mobile que les éthers précédents; il a une odeur et une saveur faibles; son poids spécifique est 1,079 à + 24°, et son point d'ébullition à + 360°; il ne s'enflamme qu'après avoir été fortement chauffé; il ne se dissout pas dans l'eau, qui ne le décompose que difficilement; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse d'*Ebelmen*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	35,431
Hydrogène.....	30	7,358
Oxygène.....	3	11,792
Acide silicique.....	2	45,419

Poids atomique : = 2554,20. Formule : $3\,C^4\,H^{10}\,O + 2\,\dddot{S}i$.

Il résulte de ce qui précède, qu'en traitant 1 atome d'alcool par 2 atomes d'eau, on devrait obtenir du silicate éthylique neutre $= \dot{A}e\,\dddot{S}i$; mais on n'en a pas encore fait l'expérience.

Sursilicate éthylique, $\dot{A}e^3 \dddot{S}i^4 = 2\,\dot{A}e\,\dddot{S}i + \dot{A}e\,\dddot{S}i^2$. Pendant la préparation de l'éther précédent, il passe, à la première distillation, entre + 250° et 300°, une petite partie de liquide. *Ebelmen* mêla ce liquide avec un peu d'alcool hydraté, et le soumit à la distillation : il passa d'abord de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, puis le point d'ébullition s'éleva à + 360° sans que le résidu

passât à la distillation. On enleva le thermomètre, et, en continuant l'expérience, on accorda à ce résidu une attention spéciale : il devint bientôt visqueux, et les bulles qui se développaient ne surgirent que difficilement; après quoi on le laissa refroidir. Ce résidu était alors une masse solide, vitreuse, de couleur jaunâtre. Il se ramollissait à + 100°, de manière que les cassures s'arrondirent aux bords. A une température plus élevée, il prit l'aspect d'un liquide épais, et à une température plus élevée encore il laissa échapper $\dot{A}e^2 \dddot{S}i^2$, en laissant de l'acide silicique bulleux. Il ne s'altérait pas dans l'eau, et se dissolvait complétement dans l'alcool anhydre, dans l'éther et dans les éthers siliciques décrits. On le trouva composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	12	24,365
Hydrogène.....	30	5,060
Oxygène.....	3	8,101
Acide silicique.....	4	62,474

Poids atomique : 3699,75. Formule : $3\,C^4\,H^{10}\,O + 4\,\dddot{S}i$. Cette composition paraît démontrer qu'il existe un bisilicate aussi bien qu'un silicate éthylique neutres. Il faudrait voir si on n'obtiendrait pas la combinaison neutre, en mêlant les deux dernières espèces d'éther dans des proportions convenables.

Transformation des silicates éthyliques aux dépens de l'humidité de l'air. Au rapport d'*Ebelmen*, quand on conserve un de ces éthers dans un vase incomplétement fermé, où l'air atmosphérique humide puisse se renouveler peu à peu, il se produit, aux dépens de l'air, de l'alcool qui s'évapore, et de l'acide silicique hydraté qui se dépose peu à peu à l'état transparent, mais mou. Cet acide se contracte de plus en plus à mesure que l'éther se transforme; plus la transformation est lente, plus l'acide silicique formé est beau; 5 et 6 grammes d'éther exigent pour cela deux à trois mois. Si la transformation est trop rapide, la masse se fendille. Pendant tout ce temps l'air du flacon sent l'alcool, et cette odeur accompagne aussi l'acide durci. Après la transformation achevée, l'acide silicique présente l'aspect d'une matière cohérente, incolore, transparente, qui par son éclat et sa cassure ressemble tout à fait au cristal de roche. Il est si dur qu'il raye le verre, quoi-

que faiblement. Son poids spécifique est = 1,77. C'est un composé chimique d'acide silicique et d'eau = $\dot{H}^3 \dddot{Si}$; il a donc la même composition que l'hydrate d'oxyde ferrique qui se produit par l'oxydation du fer sous l'eau. *Ebelmen* pense qu'on pourrait l'employer pour les usages de l'optique.

Lorsque l'éther, ainsi exposé à l'action lente de l'air humide, renferme du perchlorure scilique non décomposé, il se forme également de l'acide silicique solide; mais celui-ci est opaque, et il l'est d'autant plus qu'il contient plus de perchlorure. Il possède alors la même propriété que le minéral connu sous le nom d'*hydrophane :* exposé au contact de l'eau, il devient translucide, et il reprend son opacité par la dessiccation. Il paraîtrait donc que l'opacité tient à la présence d'une partie de l'acide qui se forme par la décomposition du perchlorure. Cette opacité est aussi produite par d'autres corps accidentellement mêlés à l'acide silicique; mais alors elle ne disparaît pas sous l'eau.

ACIDES DU CARBONE COMBINÉS AVEC L'OXYDE ÉTHYLIQUE.

L'acide carbonique, aussi bien que l'acide oxalique, forment des combinaisons neutres et des combinaisons acides avec l'oxyde éthylique. D'après l'ordre suivi jusqu'à présent, nous devrions d'abord parler des combinaisons produites par l'acide carbonique. Cependant, pour plus de facilité dans l'exposition, nous commencerons par les combinaisons de l'acide oxalique.

Oxalate éthylique, $\dot{A}e\,\dddot{C}$ (*éther oxalique*). Cet éther a été découvert par *Thenard;* mais *Bergman* avait déjà remarqué son existence, en distillant une dissolution alcoolique d'acide oxalique. *Thenard* prépare cet éther comme il suit : On mêle 18 parties d'alcool, 15 parties d'acide oxalique et 5 parties d'acide sulfurique concentré, et on distille le tout, jusqu'à ce qu'il ait passé un peu d'éther dans le récipient. On laisse alors refroidir la liqueur qui est restée dans la cornue, et on y ajoute de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci n'en précipite plus rien. On lave ensuite l'éther qui s'est séparé, d'abord avec une faible dissolution de potasse, puis avec de l'eau froide.

Dumas et *Boullay* ont fait connaître le procédé suivant : On distille un mélange de 1 partie d'alcool avec 1 partie de suroxalate

potassique et 2 parties d'acide sulfurique. Il passe d'abord de l'alcool, puis de l'éther ordinaire, enfin un liquide oléagineux, qui tombe au fond du récipient. On peut continuer la distillation jusqu'à ce que tout l'alcool ait passé; les portions de liquide qui distillent les dernières contiennent le plus d'éther oxalique. On décante l'alcool, on le remet dans la cornue, et on distille de nouveau. On obtient ainsi une nouvelle quantité d'éther, et on peut même verser dans la cornue une certaine quantité d'alcool frais, pour obtenir, par une troisième distillation, une dernière portion d'éther oxalique. Ainsi obtenu, celui-ci contient de l'alcool et de l'acide oxalique libre. On agite les différentes portions d'éther oxalique rapidement avec de l'eau, qu'on décante aussitôt; on introduit l'éther, avec de la litharge en poudre fine, dans un matras à col très-court, et on fait bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'elle fasse monter le thermomètre à + 183° ou 184°, qui est le point d'ébullition de l'éther oxalique. L'eau et l'alcool sont alors volatilisés, et tout l'acide oxalique est neutralisé par l'oxyde plombique; on décante l'éther, et on le distille (1).

Bauhof conseille de faire digérer 1 partie d'acide oxalique avec 8 parties d'alcool anhydre, de distiller le mélange, et de cohober plusieurs fois, jusqu'à ce que l'acide, qui reste dans la cornue, ne cristallise plus. Quand la liqueur est arrivée à un certain degré de concentration, ce qui exige six distillations et plus, il reste alors dans la cornue un liquide oléagineux, que l'on distille après avoir changé le récipient, et que l'on agite avec de la chaux, pour le débarrasser de l'acide libre qu'il contient. Cette dernière méthode ne doit pas être considérée comme un bon moyen de préparer l'éther oxalique, mais seulement comme une preuve que l'acide oxalique peut donner naissance à de l'éther, sans le concours de l'acide sulfurique.

L'éther oxalique pur est incolore et d'une consistance oléagineuse. Il bout entre + 183° et 184°, sous une pression de $0^m,76$. Il a une odeur à la fois aromatique et alliacée. A 7°,5, sa densité est de 1,0929, en sorte qu'il tombe au fond de l'eau avec laquelle on le mêle. Ce liquide en dissout une petite quantité. L'éther oxalique est soluble en toutes proportions dans l'alcool, et l'eau

(1) *Sérullas* assure que l'éther ainsi rectifié contient encore de l'huile douce du vin mêlé d'acide sulfurique.

le précipite de cette dissolution. Si on le laisse pendant quelque temps en contact avec l'eau, il se décompose, et donne des cristaux d'acide oxalique. Les alcalis le décomposent avec la même facilité, en déterminant la formation d'une certaine quantité d'alcool.

Il a été analysé par *Dumas* et *Boullay*. Cette analyse est remarquable en ce qu'elle conduisit à des idées plus exactes sur la composition des éthers. Ces chimistes parvinrent à déterminer, en prenant une quantité pesée d'éther oxalique, le poids de l'acide oxalique et de l'alcool, résultant de l'action de la potasse : les produits ainsi obtenus pesaient 11,16 p. cent. de plus que l'éther oxalique employé. Au lieu de 11,16 p. cent, ce nombre aurait dû être, il est vrai, 12,4 p. cent; mais une perte de 1,24 p. cent, dans une expérience où des pertes sont difficiles à éviter, ne dépasse pas les limites d'une erreur d'observation. L'acide oxalique avait été pesé à l'état anhydre en combinaison avec une base : l'augmentation de poids, qui correspondait à 1 atome d'eau, devait donc tenir à ce que l'atome d'oxyde éthylique avait pris 1 atome d'eau pour donner 1 atome d'alcool. Voici les résultats de l'analyse élémentaire :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	6	40,360		
Hydrogène..	10	6,834	Oxyde éthylique..	50,692
Oxygène....	4	43,806	Acide oxalique...	49,308

Poids atomique : 913,12. Formule : $C^4 H^{10} O + C^2 O^3$. Le poids spécifique de sa vapeur a été trouvé = 5,087. D'après le calcul, il est = 5,04644, en admettant que 1 atome d'oxalique représente 2 vol. de vapeur, et que 2 vol. d'acide oxalique s'unissent à 2 vol. de gaz oxyde éthylique, pour former 2 vol. d'éther oxalique.

En versant goutte à goutte du chlorure stannique anhydre dans de l'oxalate éthylique, on obtient peu à peu des aiguilles groupées en étoiles composées, d'après *Henry*, de $\dot{A}e\ \dddot{\bar{C}} + Sn\ \bar{Cl}^2$. Cette combinaison est détruite tant par l'eau que par l'humidité de l'air. Le chlorure stannique se sépare à l'état d'hydrate, tandis que l'éther oxalique se maintient à la surface ou au fond de la liqueur, suivant le degré de concentration de celle-ci.

Bioxalate éthylique, $\dot{A}e\ \dddot{C} + \dot{H}\ \dddot{C}$, *acide vinoxalique* (*Weinoxalsaeure*), découvert par *Mitscherlich*. Cette combinaison se forme lorsqu'on traite de l'oxalate éthylique neutre par une base inorganique, dont la première action consiste à expulser la moitié de l'oxyde éthylique, et à former avec le reste un oxalate double. Lorsque la réaction de la base s'étend plus loin, tout l'oxyde éthylique peut être éliminé, d'après ce qui a été dit plus haut. On peut séparer le bioxalate éthylique du sel barytique ou plombique par la méthode ordinaire; mais il a si peu de stabilité qu'il ne se laisse pas concentrer par l'évaporation, sans qu'il se forme et se dégage constamment de l'alcool, de sorte qu'il ne reste à la fin que de l'acide oxalique hydraté. Par conséquent nous ne connaissons réellement que les sels doubles de l'oxalate éthylique.

Oxalate éthylo-potassique, $\dot{K}\ \dddot{C} + \dot{A}e\ \dddot{C}$. Suivant *Mitscherlich*, ce sel s'obtient en dissolvant de l'éther oxalique dans de l'alcool anhydre, et en ajoutant à cette solution la quantité de solution alcoolique d'hydrate potassique strictement nécessaire pour neutraliser la moitié de l'acide oxalique dans l'éther. Une quantité de potasse plus grande donnerait de l'alcool et de l'oxalate potassique aux dépens de l'éther oxalique. Le sel produit se sépare en paillettes cristallines, attendu qu'il est insoluble dans l'alcool. On le lave sur le filtre avec de l'alcool, et, afin d'en séparer l'oxalate potassique qui peut y adhérer, on le dissout dans l'alcool aqueux, d'où il cristallise, bien que difficilement, par l'évaporation spontanée. Une température qui ne dépasse pas 100° ne le décompose pas. Du reste, il est peu stable. L'addition d'une base, même faible, ou d'un sel calcique ou métallique proprement dit, détermine peu à peu la formation d'un oxalate et la séparation de l'oxyde éthylique à l'état d'alcool.

Suivant *Mitscherlich*, on peut obtenir d'autres *sels doubles*, en dissolvant le sel potassique dans l'alcool aqueux, précipitant exactement le contenu de potasse par l'acide sulfurique ou l'acide hydrofluosilicique, et neutralisant l'acide dégagé par du carbonate barytique ou calcique. Les *sels calcique* et *barytique* sont très-solubles, et peuvent s'obtenir en cristaux d'une solution de consistance sirupeuse. Au moyen de la solution de ces sels, on peut en obtenir d'autres par des sulfates. On ne réussit pas à préparer

le sel double en neutralisant l'acide libre, même par des bases faibles, par exemple, par l'oxyde cuivrique; car l'oxyde éthylique est éliminé, et l'on n'obtient qu'un oxalate.

Transformations de l'oxalate éthylique. 1. *Action du sodium.* Cette action remarquable a été découverte par *Ettling*. On introduit du sodium dans de l'oxalate éthylique parfaitement exempt d'eau et d'huile de vin, contenu dans une cornue tubulée, puis on chauffe : le sodium fond et passe à l'état métallique à travers la croûte de soude qui l'enveloppe ordinairement, et qu'on peut ensuite enlever avec un fil de platine. Il se forme, autour du métal, des flocons jaunes qui augmentent peu à peu de volume, prennent une couleur de plus en plus foncée jusqu'à ce qu'ils soient devenus rouge foncé. Lorsque la température a atteint environ + 130°, il se manifeste un dégagement de gaz, non-seulement à la surface du métal, mais sur tous les points de la liqueur : ce gaz, qui est de l'oxyde carbonique mêlé d'un peu d'hydrogène et de carbure hydrique, représente, après l'opération achevée, environ 580 fois le volume de la liqueur employée. Lorsque, après une nouvelle addition de sodium, il ne se développe plus de gaz, on a dans la cornue une substance sirupeuse, rouge foncé, qui prend, par le refroidissement, une consistance d'extrait et exhale une odeur particulière. Desséchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, elle durcit, prend un éclat vitreux, et se laisse réduire en poudre rouge qui s'humecte à l'air. Si, au lieu de la dessécher, on la mêle avec de l'eau, elle se dissout en grande partie, et il se sépare à la surface de la liqueur une autre espèce d'éther, le carbonate éthylique, qu'on enlève, et dont nous parlerons plus bas. La liqueur rouge brun, soumise à la distillation, donne, selon *Löwig* et *Weidmann*, de l'alcool, et laisse, après l'évaporation, un liquide alcalin, brun foncé, d'où les acides précipitent un acide humoïde qui devient noir par le lavage et la dessiccation. Ces chimistes l'ont appelé *acide nigrique*. Il a les propriétés ordinaires de l'acide humique; il est peu soluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool; il forme avec les alcalis des combinaisons brunes extractiformes; celles qu'il forme avec les terres et les oxydes métalliques sont très-peu solubles. *Löwig* et *Weidmann* ont analysé le sel plombique, et ils en ont représenté la composition par $Pb + C^{14} H^{14} O^{7}$. Mais pour cela, ils ont obtenu 1 $\frac{1}{3}$ p. cent de carbone de moins, et $\frac{1}{2}$ p. cent d'hydrogène de trop.

En faisant arriver du sulfide hydrique dans la solution alcoolique de cet acide, on précipita du soufre, et l'acide, devenu ainsi plus riche en hydrogène, était aussi plus soluble dans l'eau; mais ce surcroît d'hydrogène s'oxyda de nouveau à l'air, et l'acide primitif, peu soluble dans l'eau, se rétablit.

2. En traitant l'éther oxalique par de l'*hydrate potassique fondu*, on obtient, selon *Dumas* et *Stass*, du gaz hydrogène, de l'acétate et du carbonate potassiques, sans trace d'acide oxalique.

3. Par l'action de l'*ammoniaque caustique*, l'éther oxalique se transforme, après une agitation prolongée, en oxamide, qui se dépose sous forme d'une poudre blanche. Cette transformation avait été découverte par *Bauhof* longtemps avant qu'on connût l'oxamide, et ce produit fut regardé comme un sel ammoniacal particulier, jusqu'à ce que *Liebig* en eût fait voir la véritable nature.

Lorsqu'on laisse l'alcool anhydre se saturer de gaz ammoniac sec, et qu'on y fait dissoudre ensuite de l'oxalate éthylique, celui-ci se dédouble; une moitié se change en oxamide, qui s'unit à l'autre moitié pour former de l'oxamate éthylique. Ce sel a été découvert en même temps par *Liebig* et par *Dumas*. Ce dernier a déterminé sa véritable composition, et lui a donné le nom d'*oxaméthane* (d'*oxamide* et d'*éther*); mais sa composition rationnelle ne fut connue que par la découverte de l'acide oxamique.

Oxamate éthylique (oxaméthane de *Dumas*, oxamide d'éther de *Mitscherlich*), $\dot{A}e\,\dddot{\bar{C}} + \bar{N}\bar{H}^2\,\ddot{\bar{C}}$. Cet éther peut se préparer de plusieurs manières. On l'obtient lorsqu'on sature l'oxalate éthylique au moyen du gaz ammoniac sec; mais alors il est ordinairement souillé d'oxamide, dont on doit le débarrasser en le dissolvant dans l'alcool et en évaporant la solution pour la faire cristalliser. La meilleure méthode pour préparer ce sel paraît consister à dissoudre l'oxalate éthylique dans l'alcool, et à ajouter par petites portions un mélange d'alcool et d'ammoniaque obtenu comme ci-dessus, jusqu'à ce qu'il commence à se produire et à se séparer de l'oxamide libre. On fait alors évaporer la liqueur claire jusqu'au point de cristallisation, on redissout les cristaux dans l'alcool anhydre, qui laisse un peu d'oxamide et d'oxalate d'ammoniaque, et on évapore pour faire cristalliser de nouveau. Le sel se présente, soit sous la forme de prismes transparents, soit sous celle de paillettes brillantes. Il entre en fusion à + 100°, il se con-

serve ensuite sans altération jusqu'au-dessus de + 220°, puis il entre en ébullition et se sublime en feuilles rayonnantes. L'eau et l'alcool le dissolvent sans altération, et la solution n'est précipitée ni par les sels calciques ni par les sels plombiques. Mais lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse, les vapeurs d'eau entraînent de l'alcool, et la solution dépose des cristaux de bioxalate ammonique en refroidissant. L'ammoniaque aqueuse le transforme sur-le-champ en alcool et en oxamide. Des bases fortes, mais diluées, le changent en alcool et en oxaminate. D'après les expériences concordantes de *Dumas* et de *Mitscherlich*, il est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	41,067
Hydrogène.....	14	5,970
Nitrogène.....	2	11,962
Oxygène.....	6	41,001

Poids atomique : 1463,38. Formule : $C^4 H^{10} O + C^2 O^3 + N^2 H^4 C^2 O^2$.

Trichloroxalate éthylique (chloracétate éthylique, *Dumas*), $\dot{A}e\,\ddot{\dot{C}} + \dot{C}\,\dot{C}l^3$. Il a été découvert et analysé par *Dumas*. On l'obtient en dissolvant de l'acide trichloroxalique dans l'alcool, mêlant la solution avec un peu d'acide sulfurique concentré, et soumettant le mélange à la distillation : le trichlorate éthylique passe avec l'alcool, et on l'en sépare par l'eau. C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur agréable de menthe, plus pesant que l'eau, et bouillant, d'après *Leblanc*, à + 164°. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	25,111
Hydrogène.....	10	2,607
Chlore.....	6	55,568
Oxygène.....	4	16,714

Poids atomique : 2393,20. Formule : $C^4 H^{10} O + C^2 O^3 + C^2 Cl^6$. La densité de la vapeur est, d'après les expériences de *Leblanc*, 6,63. D'après le calcul, elle est 6,614, en supposant les 28 volumes des éléments simples condensés en 4 vol. On pourrait aussi admettre que 2 vol. d'oxalate éthylique se sont unis, sans condensation, à 2 vol. de chloride oxalique.

Transformation du trichloroxalate éthylique par l'ammoniaque. Cette transformation rappelle celle de l'oxalate éthylique dans les mêmes circonstances. Ce dernier se change en oxamide, et celle-ci retient le chloride oxalique à l'état de copule. Le corps ainsi produit est la *trichloroxamide.* Les chimistes français l'appellent *chloracétamide*, d'après l'idée qu'ils se font de la composition rationnelle de l'acide trichloroxalique.

Trichloroxamide, $\mathrm{N\,H^2\,\ddot{C}} + \mathrm{C\,Cl^3}$. On l'obtient en traitant le trichloroxalate éthylique par l'ammoniaque caustique : au bout de 20 à 30 minutes, il se change en une masse cristalline. Mais on peut aussi l'obtenir par d'autres méthodes, en traitant les acichlorides oxaliques (résultant de la transformation de l'éther à l'aide du chlore) par l'ammoniaque. C'est ainsi que l'obtint d'abord *Cloëz;* plus tard, *Malaguti* en fit une étude plus approfondie.

Après l'avoir séparé par l'ammoniaque et lavé à l'eau froide, on le dissout dans l'eau bouillante, où il se dépose par le refroidissement. On peut aussi le dissoudre dans l'éther : par l'évaporation spontanée, il se dépose en cristaux réguliers.

La trichloroxamide cristallise en tables rectangulaires, transparentes, incolores, minces; elle a une odeur aromatique et une saveur douceâtre; elle fond à + 135°, et donne un faible sublimé déjà avant la liquéfaction complète. A + 200°, elle prend une teinte jaunâtre, bout entre + 238° et 240°, et distille sans altération, en laissant une petite quantité de charbon. Elle ne s'altère pas à l'air, se dissout à peine dans l'eau froide, et très-bien dans l'eau bouillante. Elle se dissout dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid; mais elle se dissout le mieux dans l'éther. D'après les analyses de *Malaguti* et de *Cloëz*, elle se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	14,798
Hydrogène.	4	11,232
Nitrogène.	2	8,622
Chlore.	6	65,498
Oxygène.	2	9,850

Poids atomique : 2030,34. Formule : $\mathrm{N^2\,H^4\,C^2\,O^2} + \mathrm{C^2\,Cl^6}$. La trichloroxamide est faiblement attaquée à froid par l'hydrate potassique, tandis qu'à la température de l'ébullition elle donne de

l'ammoniaque et du trichloroxalate potassique. Elle se dissout à l'état de trichloroxalate ammonique dans l'ammoniaque caustique bouillante; mais elle ne se rétablit pas en soumettant ce sel à la distillation sèche. Elle se dissout dans l'acide nitrique, en formant du nitrate ammonique et de l'acide trichloroxolique libre. En décomposant la liqueur, on chasse l'acide nitrique, et on produit du trichloroxalate ammonique.

Le gaz chlore anhydre paraît être sans action, même à la lumière du soleil. Quand on introduit de la trichloroxamide humide dans un flacon rempli de gaz chlore et qu'on l'y laisse pendant quelques jours, les parois du flacon se couvrent de longues aiguilles minces cristallines d'un nouvel acide découvert par *Cloëz*, qui l'a nommé *acide chloracétamique;* mais, en ayant égard à sa composition rationnelle, nous l'appellerons *acide chlorocarbimique.*

Dans la formation de cet acide, l'équivalent d'hydrogène de la trichloroxamide est échangé contre 1 équivalent de chlore. Cette perte d'hydrogène ne peut porter que sur l'acide qui se change ainsi en imide, $= \mathrm{N}\,\mathrm{H}$; l'augmentation de chlore doit porter sur le chloride oxalique, qui de $\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3$ passe à $2\,\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2$. Nous avons alors : $2\,\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2 + \mathrm{N}\,\mathrm{H}\,\ddot{\mathrm{C}}$. Mais il n'y a dans cette formule rien qui puisse jouer le rôle d'un acide ou se combiner avec les bases; elle ne peut donc pas être exacte. Le dernier membre de cette formule doit être une modification spécifique de l'acide carbonique $= \mathrm{N}\,\mathrm{H}^2\,\dot{\mathrm{C}} + \ddot{\mathrm{C}}$, d'où sont éliminés 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène à l'état d'eau, en laissant un acide carbonique composé de $\mathrm{N}\,\mathrm{H}\,\mathrm{C} + \ddot{\mathrm{C}}$, où l'élément électronégatif est l'acide carbonique. Un pareil composé sans doute n'est pas encore connu, mais il est à présumer qu'on le découvrira un jour; et alors le nouvel acide est formé de 1 atome de cet acide et de 2 atomes de perchlorure carbonique où le carbone a passé de C à C, c'est-à-dire que le radical de l'acide oxalique a cessé d'y exister. L'acide en question est donc de l'acide carbonique copulé avec $\mathrm{N}\,\mathrm{H}\,\mathrm{C} + 2\,\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2 = \ddot{\mathrm{C}} + (\mathrm{N}\,\mathrm{H}\,\mathrm{C} + 2\,\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2)$.

L'acide chlorocarbimique a les propriétés suivantes : il cristallise en prismes minces, incolores, quelquefois très-longs, et d'une saveur très-désagréable; il fond par la chaleur, et peut être en partie distillé sans altération; il se conserve à l'air; il est inso-

luble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool ainsi que dans l'esprit de bois; il se dissout très-peu dans l'éther. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	12,209
Hydrogène.....	2	0,507
Nitrogène.....	2	7,113
Chlore.....	8	72,045
Oxygène.....	2	8,126

Poids atomique : = 246,14. Formule : $\ddot{N}\,\ddot{H}\,\dot{C} + C^2\,Cl^8 + C\,O^2$. On analysa l'acide bien sec, par conséquent anhydre, circonstance qui pourrait faire voir que l'élément acide y est l'acide carbonique, qui ne se combine pas avec de l'eau basique.

L'acide chlorocarbimique peut se combiner à froid avec les alcalis caustiques en solutions étendues. Ces solutions, évaporées dans le vide ou dans l'appareil dessiccateur, donnent des sels cristallisés.

Chlorocarbimate potassique, $\dot{K}\,\ddot{C} + (\ddot{N}\,\ddot{H}C + 2C\,Cl^2)$. On l'obtient par évaporation en cristaux réguliers. La solution de ce sel ne supporte pas l'ébullition : il se dégage de l'ammoniaque, et la liqueur laisse, par l'évaporation, un mélange de carbonate et de chlorure potassiques, preuve décisive que le carbone ne s'y trouve plus à l'état de radical de l'acide oxalique. Voici comment s'explique cette décomposition : la carbimide, $\ddot{N}\,\ddot{H}\,C$, décompose 2 atomes d'eau; de là de l'ammoniaque et de l'acide carbonique; l'acide carbonique se combine avec la potasse, et l'ammoniaque se dégage. Le perchlorure carbonique échange du chlore contre l'oxygène de la potasse, d'où du carbonate et du chlorure potassiques. C'est ainsi que 1 atome de chlorocarbimate potassique et 8 atomes de potasse donnent naissance à 4 atomes de carbonate potassique et 4 atomes de chlorure potassique. Ces expériences sont incomplètes en ce qu'il faut un grand excès de potasse, et qu'on n'a rien dit sur les produits obtenus par l'ébullition du sel neutre, et qui doivent se réduire à du carbonate potassique, carbonate ammonique et perchlorure carbonique non décomposé.

Chlorocarbimate ammonique. Par l'évaporation dans le vide, on l'obtient sous forme d'une masse saline blanche, amorphe, qui s'humecte peu à peu à l'air en se changeant en paillettes cristal-

lines très-brillantes. La solution aqueuse de ce sel est parfaitement neutre, et ne précipite pas les sels de plomb ou d'argent, avec lesquels l'acide chlorocarbimique paraît former des sursels solubles.

Carbonate éthylique (éther carbonique), $\dot{A}e\ \ddot{C}$. Cet éther a été découvert par *Ettling*. Il s'obtient en traitant l'oxalate éthylique par du sodium fondu (Voir plus haut, p. 631). Après avoir enlevé l'éther de dessus la liqueur sous forme brune, on le lave à l'eau et on le rectifie. Afin de l'obtenir parfaitement sec, on le met en contact avec le chlorure calcique; après l'avoir décanté de nouveau, on le débarrasse de l'alcool et peut-être d'un peu d'éther, en le chauffant dans un vaisseau distillatoire, jusqu'à ce que son point d'ébullition ne s'élève plus. Dans le but de le dépouiller d'un peu d'oxalate éthylique qu'il pourrait peut-être retenir encore, on le distille de nouveau sur du sodium.

Le carbonate éthylique est un liquide incolore, fluide, d'une odeur agréable, rafraîchissante, analogue à celle de l'oxalate éthylique; sa saveur est brûlante et aromatique. Son poids spécifique est de 0,975 à + 19°. Son point d'ébullition se trouve entre + 125° et 126°. Il est difficile à enflammer et brûle avec une flamme bleue, dont les bords ne sont pas lumineux. Il est insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on mêle sa solution alcoolique avec de l'hydrate sodique et qu'on opère à froid, il ne se fait pas de changement; mais à chaud, la liqueur dépose du carbonate sodique sous forme d'un précipité volumineux, et l'éther se transforme en alcool. D'après l'analyse faite par *Ettling*, sous la direction de *Liebig*, cet éther se compose de :

	Atomes.	Centièmes		
Carbone...	5	50,894		
Hydrogène.	10	8,455	Oxyde éthylique..	62,721
Oxygène...	3	40,651	Acide carbonique.	37,279

Poids atomique : 738,00. Formule : $C^4\ H^{10}\ O + C\ O^2$. Le poids spécifique de sa vapeur est, d'après les expériences d'*Ettling*, 4,243. D'après le calcul, il est = 4,0783, en admettant que 2 volumes de gaz acide carbonique et 2 volumes de gaz oxyde éthylique se sont condensés en 2 volumes.

Le carbonate éthylique paraît pouvoir s'unir à d'autres carbonates, bien qu'on n'en connaisse pas encore d'exemple; et cette

circonstance rend probable l'existence d'un bicarbonate éthylique, combinaison qui n'est pas encore connue à l'état isolé.

Carbonate éthylo-potassique, $\dot{K}\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}$. Il a été découvert par *Dumas* et *Péligot*. Pour l'obtenir, on dissout, dans de l'alcool parfaitement anhydre, de l'hydrate potassique préalablement débarrassé de tout excès d'eau par la fusion à une température rouge, et on fait passer du gaz acide carbonique sec à travers la solution refroidie artificiellement. Le gaz est absorbé, et la liqueur se trouble, de manière qu'elle finit par se prendre en masse. On la mêle avec un volume d'éther anhydre égal au sien, on la jette sur un filtre, et on la lave avec de l'éther exempt d'eau. La masse est un mélange du sel ci-dessus avec du carbonate neutre et du bicarbonate potassique. Les deux derniers sels ne se dissolvent pas, quand, après que l'éther est passé, on verse sur le filtre de l'alcool anhydre, qui dissout le carbonate éthylo-potassique. On laisse tomber la solution goutte à goutte dans de l'éther anhydre, qui détermine la précipitation du sel; et on continue de verser de l'alcool anhydre sur le filtre, tant qu'on voit que le liquide qui a traversé le filtre est encore troublé par l'éther. On sépare le sel aussi rapidement que possible de la liqueur, et on le fait sécher dans le vide. Il est anhydre, présente un éclat nacré, et il est presque gras au toucher. A la distillation sèche, il donne du gaz acide carbonique, un gaz combustible, une liqueur éthérée (carbonate éthylique?), et il laisse un mélange de carbonate potassique et d'un peu de charbon. L'eau le décompose instantanément en alcool et en bicarbonate potassique. La moindre quantité d'eau qu'on ajoute à sa solution alcoolique précipite du bicarbonate potassique en écailles d'un éclat nacré, qui présentent l'aspect du sel non décomposé.

Lorsqu'on sature de gaz acide carbonique sec une solution de gaz ammoniac anhydre dans de l'alcool exempt d'eau, il se produit un autre sel, sur lequel *Dumas* et *Péligot* ne donnent pas de renseignements.

L'oxyde éthylique s'unit à des acides carboniques copulés qui ne sont pas encore connus à l'état isolé. De tels acides sont *a.* une combinaison de 2 atomes d'acide carbonique avec 1 atome d'aci-chlorure carbonique $= 2\,C + (\ddot{C} + C\,Cl^2)$, que nous appellerons *aci-chlorocarbonique; b. l'acide carbamique*, $\ddot{C} +$

$\ddot{N}\,\ddot{H}^2\,\dot{C}$, dont le sel ammonique se précipite quand on mêle le gaz acide carbonique anhydre avec le gaz ammoniac anhydre, et qu'on a regardé comme une combinaison de $\ddot{N}\,\ddot{H}^3\,\ddot{C}$; *c. l'acide uréno-carbamique*, et *d. l'acide carbonico-chlorocarbamique* (en allemand *Kohlenchlorid-carbaminsäure*).

Carbonate éthylo-chloracicarbonique, *éther chlorocarbonique*, $2\,\dot{A}e\,\ddot{E} + (\ddot{E} + C\,\ddot{C}l^2)$. Il a été découvert par *Dumas*, qui lui a donné le nom d'*éther chloroxycarbonique*. On l'obtient en mettant l'alcool absolu en contact avec du gaz chloroxycarbonique. L'absorption se fait facilement et avec production de chaleur. On peut en préparer une assez grande quantité, en faisant arriver dans un ballon de 15 litres, plein de gaz chloroxycarbonique préparé avec les moyens et les précautions ordinaires, environ 30 grammes d'alcool absolu. Au bout d'un quart d'heure tout le gaz est absorbé. Suivant *Dumas*, la lumière solaire n'est pas indispensable à l'absorption d'un mélange de gaz chlore et de gaz oxyde carbonique par l'alcool, et la combinaison s'achève en 24 heures de temps. Mais la combinaison préparée de cette manière pourrait fort bien renfermer de grandes quantités des produits qui résultent de l'action du chlore seul sur l'alcool. L'emploi des mastics résineux pour luter le ballon dans lequel on opère présenterait de graves inconvénients, à cause de l'alcool dont il faut faire usage. On réussit à se mettre à l'abri de ces inconvénients en se servant du caoutchouc. On prend un ballon quelconque, bien sec, et un robinet auquel est lié fortement le col d'une bouteille de caoutchouc, dont la panse est ouverte de manière à recevoir le col du ballon sur lequel on l'adapte. Au moyen d'une rondelle de plomb qui s'applique sur le goulot du ballon et qui laisse passer le bout du robinet, on maintient le caoutchouc et on l'empêche de se déformer sous la pression atmosphérique, quand on fait le vide dans le ballon. On agite le liquide dans le ballon; et quand la réaction paraît terminée, on laisse rentrer l'air pour remplacer le gaz qui a disparu. L'opération achevée, on extrait la liqueur du ballon, et on y ajoute à peu près son volume d'eau distillée. Il se forme à l'instant même deux couches, l'une pesante, d'aspect huileux, offrant l'apparence de l'éther oxalique; l'autre, plus légère, aqueuse, et forte-

ment chargée d'acide chlorhydrique libre. Le produit, soutiré avec une pipette, et débarrassé de l'eau et de l'acide chlorhydrique par la rectification sur du chlorure calcique et de la litharge au bain-marie, est l'éther chloroxycarbonique. Il offre les caractères suivants : C'est un liquide incolore, très-fluide, sans action sur le papier de tournesol. Son odeur est assez agréable quand on respire de l'air qui en renferme peu ; mais si la vapeur est pure ou à peu près pure, elle est suffocante, et provoque le larmoiement au plus haut degré. Il bout à +94°, sous la pression de $0^m,773$; sa densité est égale à 1,139, à la température de + 15°. Il brûle avec une flamme verte. Il est insoluble dans l'eau ; mais l'eau chaude lui fait éprouver une décomposition partielle en devenant acide. L'acide sulfurique concentré le dissout, et si on chauffe doucement, la dissolution se fait avec dégagement de gaz acide chlorhydrique : à une chaleur plus forte, l'acide prend une couleur noire, et il se développe un gaz combustible.

Dumas l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	12	33,23		
Hydrogène.	20	4,60		
Chlore....	8	32,68	Carbonate éthylique..	54,41
Oxygène...	4	29,49	Acichloride carbonique	45,59

Poids atomique : 2712,20. Formule : $2\,(C^4\,H^{10}\,O + C\,O^2) + (C\,O^2 + C\,Cl^2)$. *Dumas* a trouvé la densité de la vapeur = 3,223. D'après le calcul, elle est = 3,2123, en admettant que 2 volumes d'acichloride carbonique se combinent avec 2 volumes de carbonate éthylique, pour former 4 volumes.

Cet éther résulte de ce que 1 atome d'acichloride carbonique décompose 2 atomes d'alcool ; de là 2 équivalents d'acide chlorhydrique et 2 atomes de carbonate éthylique : ce dernier se combine avec 1 atome d'acichloride carbonique non décomposé.

Dumas explique la combinaison d'une autre manière. Il pense que le poids atomique de cet éther n'est que la moitié de celui qui a été indiqué, et qu'il ne renferme que 1 atome d'oxyde éthylique. En déduisant celui-ci de $C^6\,H^{10}\,Cl^2\,O^4$, il reste $C^2\,Cl^2\,O^3$, qu'il appelle *acide chloroxycarbonique*, d'où le nom de l'éther.

Carbamate éthylique (*uréthane* de *Dumas*), $\dot{A}e\,\ddot{C} + \cancel{N}\,H^2\,\dot{C}$.

Quand on traite l'espèce précédente par l'ammoniaque caustique, la copule, qui est de l'acichloride carbonique, se décompose : 2 équivalents de chlore réduisent 4 équivalents d'ammoniaque à 2 équivalents d'ammonium pour former 2 équivalents de sel ammoniac et 2 équivalents d'amide, qui se portent sur les 2 atomes restants de carbone et d'oxygène, pour donner naissance à 2 atomes de carbamide, $\mathrm{N\,H^2\dot{C}}$, servant chacun de copule à 2 atomes de carbonate éthylique. C'est ainsi que 1 atome de l'éther précédent et 4 équivalents d'ammoniaque donnent 2 atomes de carbamate éthylique et 2 atomes de sel ammoniac.

Le carbamate éthylique fut découvert par *Dumas*, qui l'appela *uréthane*, et en détermina exactement la composition. Il le prépara de la manière suivante : On dissout de l'acichlorocarbonate éthylique dans de l'ammoniaque caustique liquide, on évapore la liqueur dans le vide jusqu'à siccité, on introduit le résidu dans une cornue bien sèche, et on distille au bain d'huile : le carbamate éthylique passe, et le sel ammoniac reste ; tout cela s'opère à une température qui ne dépasse pas beaucoup celle de l'eau bouillante. Le carbamate éthylique distille à l'état liquide, et se prend, dans le récipient, en une masse feuilletée, ressemblant au blanc de baleine. Si la solution aqueuse est troublée par le nitrate argentique, c'est un indice qu'elle contient encore du sel ammoniac, et il faut la distiller de nouveau.

Selon *Cahours*, cet éther peut aussi s'obtenir directement avec le carbonate éthylique et l'ammoniaque. A cet effet, on verse sur le carbonate éthylique le double de son volume d'ammoniaque caustique, et on laisse le flacon bouché jusqu'à dissolution de l'éther. On évapore ensuite la liqueur dans le vide sur de l'acide sulfurique : le carbamate éthylique se dépose alors en cristaux réguliers. Dans cette réaction, 2 atomes de carbonate éthylique sont décomposés par l'ammoniaque, de telle façon que 1 équivalent d'hydrogène pris à l'ammoniaque, et 1 atome d'oxygène pris à l'acide carbonique, forment, avec l'oxyde éthylique, de l'alcool, pendant que la carbamide ainsi produite s'unit au second atome de carbonate éthylique.

Le carbamate éthylique est incolore, fusible au-dessous de + 100°, et s'il est bien sec, on peut le distiller sans altération à + 180° ; mais en contact avec des vapeurs d'eau, il se décompose

avec formation de beaucoup d'ammoniaque. Il est soluble dans l'eau tant à froid qu'à chaud. Sa solution alcoolique ne réagit pas sur les sels argentiques. Par l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux aussi gros et réguliers que ceux d'aucun autre corps. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	40,491
Hydrogène.....	14	7,848
Nitrogène.....	2	15,726
Oxygène.....	4	35,935

Poids atomique : 1113,14. Formule : $(C^4H^{10}O + CO^2) + (N^2H^4 + CO)$. Le poids spécifique de sa vapeur fut trouvé par *Dumas*, $= 3,14$. D'après le calcul, il est 3,0759, en admettant que 26 volumes simples se sont condensés en 4 volumes.

Selon *Dumas*, l'atome de cette espèce d'éther est double, et 2 atomes d'oxyde éthylique sont unis à 1 atome d'urée, d'où le nom d'*uréthane*. En effet, 2 atomes de carbamide ont la même composition en centièmes que l'urée; mais à l'époque où *Dumas* fit ses expériences, il était impossible d'entrevoir la composition rationnelle.

Wurtz a indiqué qu'en dissolvant du chlorure de cyanogène dans de l'alcool anhydre et abandonnant la solution à elle-même, surtout à une douce chaleur ou à la lumière du soleil, on obtient des cristaux de sel ammoniac, et qu'après que la réaction est terminée, la liqueur a perdu l'odeur du chlorure de cyanogène.

Celle-ci, soumise à la distillation, donne d'abord du chlorure éthylique, puis de l'alcool; enfin il se sublime du carbamate éthylique, qu'on peut avoir cristallisé en évaporant le restant de la liqueur. Quant à la production du sel ammoniac, elle paraît accompagner une transformation particulière; car l'équivalent de chlorure de cyanogène, C^2N^2Cl, et 2 atomes d'alcool, $C^8H^{24}O^4$, contiennent tous les éléments nécessaires à la formation de 1 atome de carbaminate éthylique et de 1 atome de chlorure éthylique.

Urénocarbamate éthylique. Il a été découvert par *Liebig* et *Woehler*, qui l'obtinrent en faisant arriver les vapeurs de l'acide

cyanique aqueux dans de l'alcool. Par l'analyse, ils trouvèrent que le corps cristallin ainsi obtenu est ou du bicyanate éthylique uni à 3 atomes d'eau $= \dot{A}e\ \ddot{C}y^2 + 3\ \dot{H}$, ou du bicyanurate éthylique uni à 1 atome d'eau. L'une et l'autre manière de voir ne paraissent guère admissibles, d'abord à cause de la quantité extraordinaire d'eau dans le premier cas, puis parce que ces composés, quoique assimilés aux combinaisons de l'éther, n'offrent pas de réaction acide, et ne s'unissent pas aux bases pour former des sels éthyliques doubles. Ces circonstances engagèrent plus tard *Liebig* et *Woehler* à essayer de séparer l'acide par une base, et à étudier le sel ainsi produit. Ils trouvèrent, dans cette expérience, que la base était unie à un acide tout à fait nouveau, et que l'oxyde éthylique s'était changé en alcool. Ils donnèrent à cet acide le nom d'acide *allophanique*, de ἄλλος, autre, et φαίνομαι, je parais, parce qu'on l'avait pris pendant longtemps pour un tout autre acide qu'il n'est réellement. Ils y trouvèrent 4 atomes de nitrogène, et sa composition $= C^4\ H^6\ N^4\ O^5$. — En considérant la facilité avec laquelle l'acide cyanique se change, au contact de l'eau, en 1 atome d'urée et 2 atomes d'acide carbonique, on pourrait admettre qu'il se passe quelque chose de semblable dans la formation de cet éther. Il faut 2 atomes d'acide cyanique hydraté et 2 atomes d'eau pour produire la transformation indiquée. Avec un atome d'eau, il ne se forme que $C^4\ H^6\ N^4\ O^5$, ce qui représente exactement la composition de l'acide allophanique. En réfléchissant comment cette combinaison peut s'effectuer, on voit qu'elle doit se composer de 1 atome d'oxyde urénique $= C^2\ H^2\ N^2\ O^2$, de 1 atome de carbamide $= \mathbb{N}\ H^2\ \dot{C}$, et de 1 atome d'acide carbonique $= \ddot{C}$. Il manque 1 équivalent d'hydrogène pour transformer toute l'ammoniaque de l'urée, et 1 atome d'oxygène pour changer en acide carbonique les deux atomes de carbone séparés; de là, l'un de ces atomes devait rester, sous forme d'oxyde carbonique, en combinaison avec l'amide d'oxyde urénique. Et comme l'atome d'alcool, en cédant l'atome d'eau, a fourni 1 atome d'oxyde éthylique, celui-ci s'est uni à l'acide carbonique copulé avec la carbamide urénique, pour donner naissance à l'éther en question. C'est par ces raisons que j'ai changé le nom empirique d'acide allophanique en celui plus rationnel d'*acide urénocarbamique*.

Pour préparer l'urénocarbamate éthylique, on reçoit l'acide cyanique aqueux, qui se développe par la distillation sèche de l'acide cyanique, dans un flacon d'alcool anhydre, entouré d'eau froide. Par le refroidissement de la solution saturée chaude, le produit cristallise, et si la liqueur est froide, il se dépose à l'état pulvérulent. On peut aussi chauffer l'acide cyanique avec de l'éther anhydre, ajouter au mélange un huitième d'alcool anhydre ou presque anhydre, et abandonner la liqueur au repos, pendant 24 heures, dans un vase ouvert : la nouvelle espèce d'éther se dépose en cristaux de 1 à 2 lignes de longueur. L'eau mère donne, par l'évaporation, de l'urénocarbamate éthylique, dont la formation est indépendante de l'opération qui vient d'être indiquée. On fait cristalliser de nouveau le produit en le dissolvant dans un mélange bouillant d'alcool et d'éther, et laissant refroidir la solution aussi lentement que possible.

Le carbamate éthylique cristallise en prismes réguliers, incolores, transparents, d'un éclat un peu nacré. Ces cristaux sont insipides et inodores. Ils sont à peu près insolubles dans l'eau froide, mais se dissolvent dans l'eau bouillante si abondamment, que la liqueur se prend, par le refroidissement, en une bouillie d'aiguilles fines, soyeuses ; la solution ne rougit pas le papier de tournesol.

Ils se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, ils se fondent facilement en un liquide incolore, transparent, qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Chauffés plus fortement dans un vase ouvert, ils se volatilisent partiellement en répandant une fumée inodore qui, cristallisant en aiguilles excessivement fines, voltige dans l'air sous forme de flocons volumineux très-légers, et se dépose en partie à la surface de la masse fondue. La vapeur de cet éther est inflammable, et brûle avec une flamme colorée comme celle du gaz cyanogène. Par la distillation sèche, il ne s'en sublime qu'une partie ; un peu au-dessus du point d'ébullition de l'acide sulfurique, il se décompose en alcool et en acide cyanurique. Il se dissout sans altération dans les acides sulfurique et nitrique. Il se dissout en plus grande quantité dans l'ammoniaque caustique que dans l'eau, et ce qui se dépose dans la liqueur est exempt d'ammoniaque. Quand on mêle sa solution aqueuse avec du sousacétate plombique ou avec du nitrate argentique, on n'obtient pas de précipité, pas même en y ajoutant de l'ammoniaque.

D'après l'analyse de *Liebig* et *Woehler*, l'urénocarbamate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	8	35,402		
Hydrogène..	16	6,048	Oxyde éthylique.....	28,038
Nitrogène...	4	21,210	Acide urénocarbamique.	71,962
Oxygène....	6	36,340		

Poids atomique : 1650,90. Formule : $C^4H^{10}O + C^4H^6N^4O^5 = \dot{A}e\ddot{C} + NH^2\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$. Sa composition immédiate est 1 atome d'alcool et 2 atomes d'acide cyanique hydraté.

Transformations de l'urénocarbamate éthylique. a. Par la *distillation* sèche, il se change, comme nous l'avons déjà dit, en alcool et en acide cyanurique, qui reste à l'état cristallin, si l'on n'emploie pas une température trop élevée.

b. Traité par de l'*hydrate potassique*, étendu et froid, il se change peu à peu en alcool et en acide urénocarbamique. Mais, bouilli dans cette lessive alcaline, l'acide de l'éther abandonne 1 atome d'eau, et se change en cyanurique.

L'*acide urénocarbamique* ne peut pas, comme en général les acides carboniques copulés, exister à l'état aqueux, parce qu'il se combine avec les éléments de l'eau pour former de l'acide carbonique et de l'urée. Mais, en traitant avec précaution l'éther urénocarbamique par de l'hydrate barytique, on porte l'acide sur le baryte, et on obtient un sel barytique, que l'on peut décomposer par un sulfate pour se procurer d'autres sels. En triturant l'éther avec un peu d'hydrate barytique et d'eau de baryte, on obtient une solution et un dépôt d'hydrate barytique. On filtre la solution dans un flacon, que l'on bouche, et que l'on abandonne pendant quelques jours au repos. Le sel barytique se dépose peu à peu en conglomérats arrondis, transparents, de cristaux déliés, qui s'obtiennent quelquefois sous forme d'une croûte. Les cristaux se détachent du verre pendant qu'ils restent encore dans la liqueur, qu'il faut bien agiter pour séparer le carbonate barytique qui pourrait s'être produit. On lave ensuite le sel avec un peu d'eau froide, et on le dessèche à l'air libre, sur du papier brouillard, sans application de chaleur. D'après l'analyse de ce sel, l'acide urénocarbamique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	25,292
Hydrogène.....	6	3,151
Nitrogène.....	4	29,471
Oxygène.....	5	42,086

Poids atomique : 1188,04. Formule : $\ddot{C} + \dot{C}\,\ddot{N}\,\ddot{H}^2 + C^2\,H^2\,N^2\,O^2$. Cet acide donne, avec les bases, des sels cristallisables. Les sels alcalins et terreux ont une réaction alcaline. En dissolution, ils ne supportent pas l'ébullition : ils prennent les éléments de 1 atome d'eau : l'oxamide urique s'unit à 1 équivalent d'hydrogène pour former de l'urée, et l'oxyde carbonique à de l'oxygène pour former de l'acide carbonique. L'acide carbonique primitif reste en combinaison avec la base, pendant que l'acide nouvellement produit se dégage à l'état de gaz par l'ébullition. L'urée reste en dissolution; on l'obtient après l'évaporation de l'alcool; on peut l'en retirer aussi à l'état de nitrate urique cristallisé. L'acide nitrique produit cette réaction sans le secours de la chaleur : il sépare l'acide urénocarbamique de la base et élimine les 2 atomes d'acide carbonique. En soumettant le sel barytique anhydre à la distillation sèche, il ne se dégage pas trace d'eau : 1 atome de sel donne un sublimé de 1 atome de carbamate ammonique ($\ddot{N}\,\ddot{H}^4\,\ddot{C} + \ddot{N}\,\ddot{H}^2\,\dot{C} = 2\ddot{N}\,\ddot{H}^3\ddot{C}$), et il reste dans la cornue 1 atome de cyanate barytique fondu. La formule générale de ces sels est $= \dot{R}\,\ddot{C} + Ad\,\dot{C} + C^2\,H^2\,N^2\,O^2$.

L'*urénocarbamate potassique* cristallise par l'évaporation dans le dessiccateur, sous forme de lamelles qui ressemblent à celles du chlorate potassique.

Urénocarbamate sodique. On l'obtient en triturant le sulfate sodique avec un peu d'eau et avec le sel baytique en excès; on le dissout ensuite avec un peu plus d'eau, on filtre la solution, et on verse de l'alcool. L'urénocarbamate sodique cristallise en prismes déliés. En évaporant la liqueur dans le vide ou sur de l'acide sulfurique, le sel reste amorphe, et se prend en gelée d'une nuance bleuâtre.

Urénocarbamate barytique. La préparation de ce sel a déjà été décrite ci-dessus. Il est dissous difficilement, mais complétement, dans l'eau froide. En faisant bouillir la solution, il se dépose du car-

bonate barytique pendant qu'il se dégage du gaz acide carbonique, et la liqueur contient de l'urée. Par le carbonate ammonique on précipite du carbonate barytique, et on ne retire de la liqueur que de l'urée. Il faudrait cependant s'assurer si l'on n'obtiendrait pas un sel ammoniac en décomposant exactement l'urénocarbamate barytique par du sulfate ammonique.

Urénocarbamate calcique. Il se dépose peu à peu à l'état cristallin, quand on dissout l'éther urénocarbamique dans de l'eau de chaux. Il est moins soluble que le sel barytique.

Les urénocarbamates solubles ne sont pas précipités par les sels plombiques ou argentiques.

Carbochloro-carbamate éthylique (en allemand, *Kohlenchlorür-carbaminsaures Aethyolxyd*). Cet éther a été découvert par *Stenhouse.* Il ressemble un peu au précédent, et on l'obtient en faisant arriver du gaz chlore sec dans une solution d'acide cyanhydrique ou de cyanure mercurique. A cet effet, on introduit 4 à 5 onces de cyanure mercurique en poudre très-fine dans une cornue tubulée, et on l'y traite avec son poids d'alcool concentré; on chauffe doucement, jusqu'à saturation complète de la solution alcoolique. On place ensuite la cornue dans l'eau, on la refroidit de manière à maintenir la masse à une basse température, et on y fait arriver le gaz chlore sec assez lentement pour que la liqueur ne s'échauffe pas. S'il y a élévation de température, le chlorure de cyanogène se forme si rapidement, qu'il s'en va; ce que l'on doit empêcher. Après avoir fait arriver le gaz chlore pendant quelque temps, il se forme un dégagement de gaz acide carbonique et il se dépose des cristaux de sel ammoniac. On interrompt l'introduction du chlore, parce que le produit se décomposerait.

On mêle le liquide avec l'eau, qui dissout le sel ammoniac, en même temps que d'autres cristaux se déposent en longues aiguilles d'un blanc argentin. En employant l'eau chaude, les cristaux se déposent plus lentement, mais ils sont plus gros et plus réguliers. On les purifie en les lavant à l'eau froide. La liqueur renferme, outre le sel ammoniac, le chlorure double mercurico-ammonique.

Le procédé est le même avec l'acide cyanhydrique.

Le nouveau produit cristallise en aiguilles blanches, flexibles, d'un éclat argentin, qui ressemblent au sulfate quinique. Il est neutre, insipide, inodore; il fond à + 140°, et commence à se subli-

mer. Chauffé jusqu'à + 160°, il se décompose en répandant une odeur de benzoate éthylique. Il est inflammable, et brûle avec une grande flamme jaune sans fumée. Il est peu soluble dans l'eau froide, il se dissout un peu plus dans l'eau bouillante, où il cristallise par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, et cristallise par l'évaporation. L'eau le précipite de ces solutions. Il se dissout à chaud dans l'ammoniaque caustique, et se dépose en cristaux par le refroidissement. Il se décompose par la potasse caustique avec dégagement d'ammoniaque, et la liqueur se colore en brun. Il se dissout, sans altération, dans l'acide sulfurique, et l'eau l'en sépare, selon toute apparence, tout à fait. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	35,212
Hydrogène.....	14	5,119
Nitrogène.....	2	10,257
Chlore.....	2	25,974
Oxygène.....	4	23,438

Poids atomique, 1706,66. Formule, $C^4H^{10}O + C^4H^4N^2Cl^2O^2$. On peut considérer l'acide comme formé de 1 atome d'acide carbamique copulé avec 1 atome de chlorure carbonique $= \ddot{C} + \ddot{N}H^2\dot{C} + C\,Cl$. *Stenhouse*, incertain si ce corps était une espèce d'éther, le regarda, d'après *Liebig*, comme une combinaison de 3 atomes d'aldéhyde, de 2 atomes de chlorure de cyanogène et de 5 atomes d'eau, doublant le poids atomique indiqué. Cette manière de voir paraît avoir empêché de transporter le carbochloro-carbamique sur d'autres bases que l'oxyde éthylique.

Dans une expérience plus ancienne, *Aimé*, qui fit arriver du gaz chlore dans une solution alcoolique de cyanure mercurique et élimina ensuite l'alcool par la distillation, obtint un résultat différent : l'éther ainsi produit se décomposa par la distillation, et l'alcool entraîna dans le récipient une autre espèce d'éther, qui fut précipitée par l'eau. Cet éther est incolore, doué d'une odeur et d'une saveur d'ail, rappelant l'huile d'amandes amères. Il a pour poids spécifique 1,12, et bout au-dessous de + 50°. Il est assez volatil. Il brûle avec une flamme rouge pourpre, semblable à un cyanure, en répandant une odeur d'acide chlorhydrique. Il

se dissout dans l'eau et dans l'alcool, mais en donnant naissance à des produits de décomposition qui n'ont pas été examinés. L'ammoniaque le décompose avec dégagement de gaz. *Aimé* l'appela *éther chlorocyanique*, et le trouva composé de $C^5H^{10}N\,Cl\,O$. Comme ni le nitrogène ni le chlore ne se combinent par demi-équivalent, il faut au moins doubler le nombre des atomes $= C^{10}H^{20}N^2Cl^2O^2$. D'après ce nombre d'atomes, on pourra le regarder comme une combinaison de 1 atome de chlorure éthylique et de 1 atome de cyanate éthylique $= Ae\,\dot{C}l + \dot{A}e\,\dot{C}y$, ce qui expliquerait en même temps pourquoi son point d'ébullition est si peu élevé. Quoi qu'il en soit, cet éther est assez intéressant pour qu'il mérite de nouvelles recherches.

Les *éthers métalliques* n'ont pas encore été étudiés. Ils existent probablement aussi bien que les éthers borique et silicique. *D'Arcet fils* a préparé un acide éthéro-arsénique copulé, en dissolvant l'acide arsénique anhydre dans l'alcool absolu. Mais il ne l'a pas complétement étudié; il se borne seulement à dire que cet acide donne avec la baryte un sel dont il représente la composition par $\dot{B}a + 2\,\dot{A}e + \dddot{A}s$. Mais ce sel n'est probablement qu'un mélange, car les nombres trouvés diffèrent trop entre eux relativement à la quantité de baryte et d'acide arsénique. L'analyse y démontre évidemment 2 atomes d'oxyde éthylique; mais tout le composé exige un examen plus détaillé.

On ne connaît pas d'autre combinaison de l'oxyde éthylique avec un acide métallique, bien que les biacichlorides traités par l'alcool anhydre offrent un moyen facile d'obtenir des combinaisons semblables. Avec les surchlorures on pourrait obtenir peut-être des combinaisons basiques. On pourrait aussi essayer la voie des décompositions doubles, en employant le sulfate potassico-éthylique et un sel potassique ayant pour acide un acide métallique.

Éthers à acides contenant un radical composé. Leur nombre est aussi grand que celui des acides. Quelques-uns de ces acides n'ont pu être combinés avec l'oxyde éthylique; mais il est incertain si cela tient à un manque d'affinité, ou à la méthode de préparation.

Formiate éthylique, $\dot{A}e\,\overline{F}o$ (éther formique). Cet éther fut dé-

couvert, en 1777, par *Jean Afzelius*, à Upsala (1). *Buchholz* et *Gehlen* l'ont ensuite décrit avec plus de détail. Bien que l'acide formique excessivement concentré soit propre à catalyser l'alcool, la production du formiate éthylique ne s'effectue cependant que difficilement, et on n'en obtient qu'une petite quantité.

D'après *Liebig*, on obtient cet éther le mieux en introduisant 7 parties de formiate potassique anhydre dans une cornue de verre, et y versant 6 parties d'alcool de 0,90. On ferme l'ouverture de la cornue avec un bon bouchon qui traverse un tube ouvert, soufflé en entonnoir, et plongeant jusqu'à la surface de l'alcool. Ce même bouchon est traversé par un tube à dégagement, entouré d'un autre tube plus large, où l'on peut faire passer lentement un courant d'eau froide pour condenser les vapeurs contenues dans le tube à dégagement. (Voyez le dernier volume, table I, fig. 17.) On ajoute par l'entonnoir, avec précaution et en petites portions successives, 10 parties d'acide sulfurique concentré; la masse s'échauffe très-fortement, et commence déjà alors à distiller une bonne partie d'éther formique. *Pierre* prescrit le précepte suivant: On laisse refroidir de temps en temps la masse après chaque addition de l'acide, et on chauffe ensuite à un feu réglé, afin de prévenir les soubresauts. La masse se boursoufle et écume, en se colorant en brun de plus en plus foncé. On ajoute le produit de la distillation, par petites portions successives, à un égal volume de lait de chaux, avec la précaution que la masse ne s'échauffe pas; c'est pourquoi on place le vase contenant le lait de chaux dans de l'eau mêlée de glace. On y ajoute ensuite des fragments de chlorure calcique, et on abandonne le tout, pendant 24 heures, au repos. La liqueur se trouve divisée en trois couches : la supérieure est de l'éther presque pur, l'inférieure une solution aqueuse de chlore calcique, et de l'alcool avec du formiate et de l'hydrate calciques; la couche moyenne est un mélange de ces divers produits. On rectifie l'éther ainsi obtenu à une température qui ne dépasse pas + 70°, et on rectifie le produit de la distillation encore une fois sur un mélange de chlorure calcique avec un peu de magnésie anhydre.

Woehler a indiqué le mélange suivant pour préparer simultanément l'acide formique et l'oxyde éthylique. On mêle dans une

(1) A l'étranger, on l'appelle d'ordinaire *Arvidson*.

cornue 10 parties d'amidon avec 37 parties de manganèse en poudre très-fine, et on y verse un mélange de 30 parties d'acide sulfurique, de 15 parties d'eau et de 15 parties d'alcool à 0,838 : on met ensuite sous la cornue quelques charbons, et on entretient le liquide à une douce ébullition jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'éther. On sature le produit de la distillation par du chlorure calcique, et on sépare l'éther par la distillation au bain-marie; il faut répéter encore une fois. L'éther formique jaunit par le chlorure calcique, et dépose sur les parois du vase de petits cristaux blancs, durs. *Woehler* attribua cette coloration à du chlorure ferrique, et il prit les cristaux pour une combinaison du chlorure calcique avec l'alcool, soluble dans l'éther formique, et qui se dépose d'autant plus abondamment qu'il se dissout plus de chlorure calcique. Cependant, par une nouvelle rectification, on débarrasse le produit de ces mélanges.

L'éther formique est un liquide incolore, très-mobile. Il a une odeur forte et agréable de noyaux de pêche; il en a aussi la saveur, mais suivie d'un arrière-goût de fourmis. Selon *Liebig*, son odeur rappelle tout à fait celle de l'arack. Il conserve sa mobilité encore à — 33°. Son poids spécifique a été diversement indiqué, sans doute parce que le produit avait été plus ou moins complétement débarrassé d'alcool. D'après *Pierre*, il est 0,9356 à 0°, et suivant *H. Kopp*, 0,9188 à + 17°. Il bout, d'après *Pierre*, à + 55°,3, sous une pression de 0,750. Son point d'ébullition doit être d'autant plus haut et son poids spécifique d'autant plus bas, qu'il est plus pur d'alcool, dont le point d'ébullition est plus élevé et le poids spécifique plus bas. Il brûle avec une flamme bleue bordée de jaune clair. 1 partie d'éther formique se dissout dans 9 parties d'eau à + 18°, et au bout de quelque temps on trouve cette solution changée en un mélange d'acide formique étendu et d'alcool. Il est miscible avec l'alcool en toutes proportions, et en est précipité par l'eau. On peut aussi le mêler en toutes proportions avec l'éther.

L'éther formique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	6	48,695		
Hydrogène..	12	8,090	Oxyde éthylique.	50,01
Oxygène....	4	43,215	Acide formique..	49,99

Poids atomique : 925,60. Formule : $C^4H^{10}O + C^2H^2O^3$.

Liebig trouva la densité de sa vapeur = 2,573. D'après le calcul, elle est = 2,5577, en admettant que 1 atome d'acide formique hydraté est égal à 2 volumes, et que ceux-ci s'unissent, sans condensation, à 2 volumes d'oxyde éthylique, pour former 4 volumes d'éther formique.

Bisulfoformiate éthylique $(\dot{A}e\dddot{S} + C^2H^2O) + (\dot{H}\dddot{S} + C^2H^2O)$. *Melsens* a trouvé qu'en tenant du sulfoformiate argentique (voir tome IV) en suspension dans l'alcool, et y ajoutant goutte à goutte de l'alcool saturé de gaz acide chlorhydrique jusqu'à précipitation complète de l'argent, on obtient du bisulfoformiate éthylique en dissolution dans la liqueur. Après l'évaporation dans le vide sur de l'acide sulfurique, cet éther reste sous forme d'un sirop acide, qui ne précipite pas les sels de baryte et d'argent, et qui décompose les carbonates avec effervescence et formation de sels doubles.

De ces sels on n'a étudié que le sel argentique. On l'obtient en dissolvant l'éther sirupeux dans de l'eau, saturant par du carbonate argentique, et évaporant la liqueur dans le vide. Il se compose de $\dot{A}e\dddot{S}C^2H^2O + \dot{A}g\dddot{S}C^2H^2O$. Il est si soluble dans l'eau, qu'il se prend dès le commencement de l'évaporation en une bouillie cristalline qui, étendue sur du papier brouillard et placée dans le dessiccateur, forme des agglomérations de paillettes nacrées. Il fond à + 100°; au-dessus de cette température, il donne de l'éther sans noircir, et commence ensuite à se solidifier. A une chaleur plus forte, il se boursoufle, noircit, et donne des gaz inflammables. Il est déliquescent à l'air, noircit à la lumière, se dissout dans l'alcool anhydre, et se dépose, par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, sous forme de paillettes blanches nacrées.

Acétate éthylique (éther acétique), $\dot{A}e\bar{A}c$. Cet éther existe, mais en petite quantité, dans les vins, ainsi que dans l'eau-de-vie de Cognac. Il est déjà connu depuis 1759, époque où il fut découvert par *Lauraguais*. Sur la faculté de l'acide acétique de catalyser l'alcool, on peut répéter ici ce qui a été dit à l'histoire de l'acide formique; cependant cette faculté catalysante est un peu moins prononcée que dans l'acide formique.

On le prépare ordinairement en distillant un acétate anhydre

avec de l'acide sulfurique et de l'alcool. On emploie pour cela 10 parties d'acétate sodique, 16 parties d'acide sulfurique concentré, et 10 parties d'alcool de 0,85; en se servant de l'acétate plombique, on prend 16 parties de ce sel anhydre pour 6 parties d'acide sulfurique concentré et $4\frac{1}{2}$ parties d'alcool de 0,85. On mêle auparavant l'alcool avec précaution à l'acide sulfurique, afin que le mélange ne s'échauffe pas plus qu'il n'est nécessaire à la production du bisulfate éthylique; puis on verse le mélange sur l'acétate. La distillation s'effectue le mieux en suivant le procédé indiqué à l'histoire du formiate éthylique. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce qu'un peu plus que le volume de l'alcool employé ait passé à la distillation. On mêle le produit, dans une cornue de verre, avec environ son volume de chlorure calcique, pour le dépouiller d'eau, et on y ajoute un peu de chaux non éteinte, en poudre, pour le dépouiller d'acide. L'hydrate calcique agit plus promptement, mais il décompose toujours un peu d'éther. Au bout de 12, ou mieux de 24 heures, on sépare l'éther par la distillation. Il renferme de l'alcool avec tant d'opiniâtreté, que le plus souvent il est nécessaire de le distiller encore une fois avec du chlorure calcique fondu. Le liquide qui contient du chlorure calcique en dissolution, on le décante de dessus le sel, et on le rectifie à part au bain-marie.

L'acétate éthylique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur éthérée agréable, et d'une saveur brûlante. A + 15°, il a pour poids spécifique 0,89, et, selon *Pierre*, 0,90691, à 0°. D'après ce même chimiste, il bout à 74°,14 à 0^m,76 hauteur barométrique. Il est inflammable. Il se dissout à + 17° dans $7\frac{1}{2}$ pour cent d'eau; on l'en précipite en grande partie en introduisant du chlorure calcique dans cette dissolution. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. A l'état parfaitement anhydre, on peut le conserver dans un flacon bien fermé; mais à l'état d'hydrate, ses éléments se séparent peu à peu, pour former de l'acide acétique et de l'alcool. Par les hydrates alcalins et les terres alcalines, il se décompose de la même manière et plus facilement que la plupart des autres éthers. Comme dissolvant, il ressemble, en général, à l'éther ordinaire. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	8	54,593		
Hydrogène.	16	9,070	Oxyde éthylique...	42,05
Oxygène...	4	36,337	Acide acétique....	57,95

Poids atomique : 1100,80. Formule : $C^4 H^{10} O + C^4 H^6 O^3$. La densité de sa vapeur est, selon *Dumas*, = 3,06. D'après le calcul, elle est = 3,0417, en admettant que 2 volumes d'acide acétique anhydre = 1 atome, s'unissent, sans condensation, à 2 volumes de gaz oxyde éthylique pour former 4 volumes. Il est isomère avec l'acide butyrique hydraté, qui, à l'état de vapeur, a le même poids spécifique.

L'acétate éthylique se combine, à une douce chaleur, avec le chlorure calcique anhydre, et la combinaison se dissout dans un excès d'éther; par le refroidissement, elle cristallise. Soumis à la distillation sèche, les cristaux cèdent de l'acétate éthylique sans fondre ni perdre leur forme. L'addition d'un peu d'eau en sépare également l'éther.

L'acétate éthylique forme de même avec le chlorure stannique anhydre un composé cristallin que l'eau décompose.

Löwig et *Weidmann* rapportent qu'en traitant l'acétate éthylique sec à une douce chaleur par du potassium, on obtient un sel potassique, dont l'acide réduit le nitrate argentique à l'état métallique, et qui à l'air se change très-promptement en acide acétique; mais ces expériences ne nous donnent pas une idée assez claire de la nature de cet acide. Il faudrait donc entreprendre à cet égard de nouvelles recherches.

On avait cru qu'il existait une combinaison de 1 atome d'acide acétique avec 3 atomes d'oxyde éthylique. Cette croyance était fondée sur l'analyse d'un produit de transformation de l'alcool, qu'on obtient en oxydant l'alcool mêlé à du noir de platine, à un accès de l'air limité; mais *Stass* ayant entrepris une étude plus approfondie de ce produit, appelé *acétal*, fit voir que sa composition est différente.

Tartrate éthylique. L'acide tartrique, de même que l'acide sulfurique, ne donne pas de combinaison isolée neutre avec l'oxyde éthylique, la combinaison neutre se trouvant toujours unie, soit

à l'acide tartrique hydraté, soit à un tartrate. Ces composés ont été découverts par *Guérin Vary*.

Bitartrate éthylique (éther tartrique), $\dot{A}e\ \overline{T}r + \dot{H}\ \overline{T}r$. On l'obtient en dissolvant de l'acide tartrique jusqu'à saturation dans l'alcool anhydre à une température de + 60° à 70°, et en maintenant la solution pendant quelques heures à cette température. Il se forme aussi sans le secours de la chaleur; mais alors il faut beaucoup de temps. A froid, l'alcool dissout une moindre quantité d'acide tartrique, et l'on obtient moins de tartrate acide d'oxyde d'éthyle; mais le produit est plus pur, attendu qu'il arrive facilement que la liqueur se colore au moyen de la chaleur. On ajoute ensuite un peu d'eau à la liqueur, on l'évapore jusqu'en consistance sirupeuse, et on l'abandonne à elle-même dans une cloche d'évaporation sur de l'acide sulfurique. Par ce moyen la combinaison se prend peu à peu en cristaux. Si elle contenait des cristaux d'acide tartrique libre, on la dissoudrait dans l'eau, on traiterait la solution par le carbonate barytique jusqu'à précipitation complète de l'acide tartrique, et, après avoir précipité la baryte dissoute au moyen de l'acide sulfurique, on évaporerait de nouveau la solution.

Le bitartrate éthylique cristallise en prismes rhomboïdaux, et l'eau mère qui reste à la fin se dessèche en une masse incolore qui est de la même combinaison. Il est inodore. Sa saveur est douceâtre et acide, mais cette acidité est beaucoup plus faible que celle de l'acide tartrique. Il est plus lourd que l'eau, peut être enflammé, et brûle avec une flamme bleue et en dégageant une odeur d'acide pyrotartrique. A + 30°, il se ramollit; à + 90°, il fond en un liquide sirupeux; à + 140°, il commence à se décomposer; et à + 165°, il entre en ébullition et dégage de l'alcool, de l'eau, de l'acétate éthylique, de l'acide carbonique et du gaz carbure hydrique, qui proviennent de la décomposition de l'acide tartrique par la distillation sèche. Il est tellement soluble dans l'eau, qu'il se liquéfie à l'air. Il est très-soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther. Lorsqu'on abandonne sa solution dans l'eau pendant quelque temps à elle-même, il se décompose complétement en acide tartrique et en alcool. Il dissout le zinc et le fer avec dégagement de gaz hydrogène, mais il n'agit pas sur l'étain. L'acide sulfurique concentré le dissout sans dégagement

d'acide sulfureux. Avec l'acide nitrique, il produit de l'acide oxalique. *Guérin-Vary* l'a trouvé composé :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	12	40,492	Oxyde éthylique..	20,792
Hydrogène.	20	5,606	Acide tartrique...	74,156
Oxygène...	12	53,902	Eau.....	5,052

Poids atomique = 2226,24. Formule: $(C^4 H^{10} O + C^4 H^4 O^5) + (H^2 O + C^4 H^4 O^5)$. Anhydre, en combinaison avec les bases, le bitartrate éthylique a pour poids atomique 2113,76.

Il forme, avec d'autres tartrates, des sels doubles, lorsque l'eau de la combinaison précédente est remplacée par une base salifiable. Cependant les bases ne peuvent être employées à l'état d'hydrates, parce qu'un excès de ceux-ci décomposerait le tartrate éthylique neutre; il est préférable de se servir à cet effet des carbonates; mais le mieux, c'est de décomposer le tartrate éthylobarytique par un sulfate. Avec les alcalis on obtiendrait, au contraire, de l'alcool et des surtartrates, qui seraient précipités ou cristalliseraient. Les sels doubles du tartrate éthylique cristallisent d'ordinaire facilement; ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool aqueux, mais peu solubles dans l'alcool fort, et ils sont gras au toucher. Chauffés dans un vaisseau ouvert, ils peuvent être enflammés et brûler pendant quelques instants avec une flamme bleue, à la manière de l'alcool. A la distillation sèche, ils fournissent de l'eau, de l'alcool, de l'acétate éthylique, et à la fin les produits ordinaires des bitartrates. Lorsqu'on les mêle, à l'état sec, avec le carbonate d'un alcali, et qu'on chauffe le mélange, dans un vaisseau distillatoire, de + 160° à + 170°, ils donnent de l'alcool, de l'acétate éthylique, et un corps oléagineux doué d'une saveur très-amère. Leurs solutions dans l'eau se décomposent au moyen de l'ébullition : de l'alcool se dégage, et il se produit un bitartrate. Ils contiennent tous de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent dans le vide sur l'acide sulfurique. Cependant le sel argentique fait exception à cette règle, car il est anhydre.

Le *tartrate éthylo-potassique*, $\dot{K}\,\overline{T} + \dot{A}e\,\overline{T}$ (éthéro-tartrate potassique), cristallise en prismes rhomboïdaux dont les angles sont de 124° et de 56°, et dont les sommets sont tronqués sous un angle de 112°,30. Il se dissout dans un poids d'eau froide égal au sien :

l'eau bouillante le dissout en toutes proportions. L'alcool froid de 0,55 ne le dissout pas, mais il en dissout une petite quantité à l'ébullition. Il entre en fusion à + 205°. Il contient 4 pour cent ou 1 atome d'eau de cristallisation.

Le *tartrate éthylo-sodique*, $\dot{N}a\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r + 2\ \dot{H}$, cristallise en feuilles qui contiennent 2 atomes d'eau.

Le *tartrate éthylo-ammonique*, $\dot{A}m\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r + x\dot{H}$, cristallise en aiguilles fines, flexibles, d'un éclat soyeux.

Le *tartrate éthylo-barytique*, $\dot{B}a\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r + 2\ \dot{H}$, s'obtient lorsque, dans la préparation du sel acide, on neutralise la liqueur par le carbonate barytique, et qu'on filtre la liqueur pour séparer le tartrate barytique précipité. Par l'évaporation de la liqueur, il s'en forme une nouvelle quantité, qui se précipite et qu'on sépare; après quoi on laisse la liqueur s'évaporer sous une cloche d'évaporation sur de l'acide sulfurique. Par ce moyen le sel se cristallise en prismes groupés ensemble, ou en tables rhomboïdales d'un éclat nacré. A + 190°, il se ramollit, et à + 200° il entre en fusion, et exhale des vapeurs d'alcool et d'éther. 100 parties d'eau dissolvent 38,12 parties du sel à + 23°, et 127,64 parties à l'ébullition. Il est insoluble dans l'alcool anhydre; mais l'alcool de 95 centièmes en dissout une petite quantité. Le sel cristallisé contient 7 pour cent d'eau.

Le *tartrate éthylo-calcique*, $\dot{C}a\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r + 5\ \dot{H}$, cristallise en prismes rectangulaires, longs et aplatis. Il contient 5 atomes d'eau de cristallisation dans laquelle il fond à + 100°, et qui se dégage peu à peu en laissant le sel sec. A + 210° le sel éprouve la fusion ignée et à + 215° il commence à se décomposer.

Le *sel zincique*, $\dot{Z}\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r + x\ \dot{H}$, se prend en cristaux prismatiques, rectangulaires, très-gras au toucher.

Le *sel cuivrique*, $\dot{C}u\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r + 6\ \dot{H}$, cristallise en aiguilles bleues, d'un éclat soyeux, qui contiennent 6 atomes d'eau de cristallisation et s'effleurissent à l'air.

Le *sel plombique*, $\dot{P}b\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r$, est peu soluble dans l'eau, et il se précipite, d'un mélange d'acétate plombique et de surtartrate éthylique, en aiguilles cristallines, petites, blanches et nacrées.

Le *sel argentique*, $\dot{A}g\ \overline{T}r + \dot{A}e\ \overline{T}r$, s'obtient par double dé-

composition, en traitant le nitrate argentique par le sel potassique. Il se précipite en petites aiguilles fines, qui se déposent peu à peu, et paraissent avoir plus d'épaisseur au milieu qu'aux extrémités. A la lumière du soleil, il devient d'abord rouge, puis noir. Il est peu soluble dans l'eau froide. Il supporte une température de + 50°, sans se décomposer. A + 100°, il se décompose, tant à l'air que sous l'eau, et donne de l'argent métallique.

Racémate éthylique neutre. Comme le tartrate neutre, on ne l'obtient qu'en combinaison avec de l'acide racémique hydraté ou avec des racémates.

Biracémate éthylique. $\dot{A}e\ \overline{U}v + \dot{H}^2\ \overline{U}v$. Il a été découvert et décrit par *Guérin-Vary*. Il se prépare exactement de la même manière que le sel précédent, et il forme aussi des cristaux égaux à ceux de ce sel, si ce n'est que les faces terminales ou les bases de ces cristaux font un angle plus aigu avec les faces latérales. Il a, du reste, les mêmes propriétés chimiques que le sel précédent. La différence entre ces sels consiste en ce que les deux atomes d'eau que contient l'acide racémique cristallisé entrent aussi dans les cristaux du biracémate éthylique, ainsi qu'on le voit par l'analyse suivante de *Guérin-Vary* :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	12	38,544	Oxyde éthylique..	19,792
Hydrogène.	22	5,870	Acide racémique..	70,589
Oxygène...	13	55,586	Eau.....	9,619

Poids atomique : 2338,72. Formule : $(C^4\ H^{10}\ O + C^4\ H^4\ O^5) + (2H^2\ O + C^4\ H^4\ O^5)$. Le poids atomique, à l'état anhydre, est = 2113,76, conséquemment aussi élevé que celui du bitartrate éthylique.

Il forme, avec d'autres bases, des sels doubles, dans lesquels les 2 atomes d'eau se trouvent remplacés par 1 atome de base. Ces sels se comportent tout à fait de la même manière que les sels doubles du tartrate éthylique à une température élevée, avec l'eau, l'alcool, les hydrates des bases, etc. Ils renferment de l'eau de cristallisation dont la quantité est quelquefois égale à celle des tartrates doubles, quelquefois différente; mais ils perdent cette eau dans le vide sur l'acide sulfurique.

Racémate éthylo-potassique, $\dot{K}\ \overline{U}v + \dot{A}e\ \overline{U}v + 2\ \dot{H}$. Il cristallise en prismes quadrangulaires, tronqués obliquement aux extrémités, et dont les faces terminales ou les bases ont plus d'éclat que les faces latérales. Il contient 7 $\frac{1}{3}$ pour cent d'eau de cristallisation.

Le *sel barytique*, $\dot{B}a\ \overline{U}v + \dot{A}e\ \overline{U}v + 2\ \dot{H}$, cristallise en mamelons composés de prismes déliés. Il est insoluble dans l'alcool.

Le *sel argentique*, $\dot{A}g\ \overline{U}v + \dot{A}e\ \overline{U}v$, ressemble en tout point au tartrate correspondant.

Pyrotartrate éthylique, $\dot{A}e\overline{p}\overline{T}r$. Il a été découvert et décrit par *Gruner*. *Malaguti* l'a examiné de plus près. On l'obtient en mêlant 2 parties d'acide pyrotartrique avec 4 parties d'alcool de 0,82 de densité et 1 partie d'acide chlorhydrique, distillant le mélange et recohobant plusieurs fois. A la fin, on mêle le résidu foncé en couleur avec de l'eau, qui précipite l'éther. Celui-ci est lavé avec de l'eau, puis distillé sur de l'oxyde plombique. Il forme un liquide incolore, donne une odeur d'*acorus odoratus*, a une saveur âcre et amère, est d'un poids spécifique de 1,016 à 18°,5, entre en ébullition à + 218°, sous une pression de $0^m,758$ de mercure; mais le point d'ébullition s'élève peu à peu, et alors une partie du sel se décompose; il est peu soluble dans l'eau, mais soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; il n'est pas inflammable, et n'éprouve pas de décomposition par le gaz ammoniac et le gaz chlore. Lorsqu'il reste longtemps en contact avec l'eau ou avec un alcali, il se décompose, en donnant de l'alcool et de l'acide pyrotartrique. A froid, les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent sans altération; à chaud, ces acides le décomposent. L'acide nitrique ne le dissout pas, mais il le décompose au moyen de la chaleur. *Malaguti* l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	9	57,494		
Hydrogène.	16	8,490	Oxyde éthylique....	39,354
Oxygène...	4	34,016	Acide pyroracémique.	60,646

Poids atomique : 1175,92. Formule : $C^4\ H^{10}\ O + C^5\ H^6\ O^3$.

Succinate éthylique (éther succinique). Ae $\overline{S}$c. Il a été découvert par *Félix d'Arcet*, et examiné de plus près par *Fehling*. On l'obtient en dissolvant de l'acide succinique dans de l'alcool de 0,95, et faisant arriver du gaz acide chlorhydrique dans la liqueur chauffée à l'ébullition, jusqu'à ce qu'un échantillon, mêlé à de l'eau, sépare une quantité notable d'éther. On interrompt alors l'introduction du gaz acide chlorhydrique; on laisse la liqueur refroidir, et on la mêle avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus d'éther. Cet éther renferme du chlorure éthylique, qu'on élimine par l'évaporation au bain-marie; on l'agite ensuite avec une solution de carbonate potassique, pour le débarrasser d'acide libre. On le lave en l'agitant avec des portions renouvelées d'eau pure, on le dessèche sur du chlorure calcique fondu, on le décante et on le rectifie. C'est un liquide clair, incolore, d'une odeur semblable à celle de l'éther benzoïque, et d'une saveur brûlante et en même temps aigrelette. Il est gras au toucher, a un poids spécifique de 1,036, et entre en ébullition à +214°. Il ne se dissout pas dans l'eau, tandis qu'il est miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

D'après les analyses de *d'Arcet* et *Fehling*, le succinate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	8	55,219		
Hydrogène.	14	8,027	Oxyde éthylique...	42,588
Oxygène...	4	36,754	Acide succinique...	57,412

Poids atomique : 1088,32. Formule : $C^4 H^{10} O + C^4 H^4 O^3$. Selon *d'Arcet*, la densité trouvée de la vapeur est = 6,22. D'après le calcul, elle est 6,0645, en admettant que 2 volumes, = 1 atome d'acide succinique, se sont unis à 2 volumes de gaz oxyde éthylique pour former 2 volumes d'éther succinique. Au reste, il est isomère avec l'acide subérique hydraté.

Au rapport de *Fehling*, le succinate éthylique anhydre dissout 6 à 10 pour cent d'oxyde plombique, et on ne réussit pas à en séparer de combinaison plombique. Par la distillation de la liqueur, il se dégage d'abord un mélange d'alcool, d'eau et de succinate éthylique; à mesure que le point d'ébullition s'élève, la pro-

portion de succinate éthylique dans ce mélange augmente tellement, qu'à + 200° on n'obtient plus que du succinate éthylique, mêlé d'un peu d'eau qu'on enlève par du chlorure calcique. On n'a rien dit sur la nature du résidu.

Transformations du succinate éthylique. Par la *potasse* on le transforme en acide succinique et en alcool; par l'*ammoniaque*, on le change en succinamide (Voir le tome I).

Le *potassium* lui fait éprouver un changement remarquable : il se produit l'acide déjà indiqué dans le tome I, et composé de $C^8 H^6 O^5$, constituant la copule de l'acide sulfosuccinique. Quand on traite le succinate éthylique anhydre par du potassium, il se dégage du gaz hydrogène. Cette action est hâtée par une chaleur faible et modérée, qui ne dépasse pas + 30° à 40°. Elle est violente, et la masse déborde le vase si la chaleur est trop forte. L'opération achevée, et après le refroidissement, on a une masse brune et épaisse. En mêlant le nouveau produit avec un peu d'eau, et le portant rapidement jusqu'à l'ébullition, on voit se ramasser à la surface de la liqueur un corps huileux, jaune clair. Au bout de quelques instants, on arrête l'ébullition, et on laisse refroidir : le tout se prend en une masse molle, pultacée. En y versant de l'eau froide, on dissout du succinate potassique, jaune, contenant un excès de potasse, tandis qu'il reste une matière jaune pâle, qu'on obtient presque incolore par des cristallisations répétées dans l'alcool; elle forme des cristaux déliés, d'un éclat de velours. La matière ainsi obtenue représente environ le dixième du poids de l'éther employé. Elle fond à + 133°, et se sublime à + 200°.

Cette espèce d'éther, dont l'acide n'a pas reçu de nom, se compose, selon l'analyse de *Fehling*, de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	12	56,295		
Hydrogène .	16	6,235	Oxyde éthylique. .	28,909
Oxygène. . .	6	37,470	Acide particulier. .	71,091

Poids atomique : 1601,28. Formule : $C^4 H^{10} O + C^8 H^6 O^5$.

Quand on distille cet éther avec une lessive d'hydrate potassique, il passe de l'alcool avec l'eau, et la liqueur qui reste prend une teinte jaune; mais cette solution potassique ne renferme pas l'acide qui était en combinaison avec l'oxyde éthylique, mais pour

chaque atome d'éther décomposé elle donne 2 atomes d'acide succinique, dans lequel l'acide innominé s'est converti en s'appropriant 1 atome d'eau; car $C^8 H^6 O^5 + H^2 O + 2 C^4 H^4 O^3$. *Fehling* se crut donc autorisé à admettre que l'acide succinique anhydre avait la composition de l'acide dont il s'agit, et que ce que nous avions pris pour 2 atomes d'acide succinique hydraté devait être regardé comme $C^8 H^6 O^5 + 3 \dot{H}$, d'où les sels neutres contiendraient 2 atomes de base et 1 atome d'eau; mais la composition tant des succinates anhydres que celle du succinate éthylique, montrent que cette manière de voir n'est pas exacte. Il faudrait examiner si en traitant, comme ci-dessus, le succinate éthylique par de l'oxyde plombique, il ne se produit pas une combinaison de l'oxyde plombique avec cet acide innominé qui détermine le dégagement d'alcool et d'eau, pendant que le sel plombique resterait dans la cornue.

Citrate éthylique (éther citrique), $\dot{A}e\,\overline{C}i$. Il a été découvert par *Thenard* et étudié par *Malaguti*. On l'obtient en mêlant ensemble 90 parties d'acide citrique cristallisé et 110 parties d'alcool d'une densité de 0,814, ajoutant peu à peu 50 parties d'acide sulfurique concentré, et distillant le tout jusqu'à ce que $\frac{1}{3}$ environ de l'alcool ait passé, et que l'oxyde éthylique commence à se dégager. Au résidu, dans la cornue, on ajoute deux fois son volume d'eau, qui précipite l'éther sous la forme d'un corps oléagineux. On agite celui-ci à plusieurs reprises avec de l'eau, jusqu'à ce qu'il ne perde plus d'acide et ne laisse plus de résidu par l'évaporation. L'éther est coloré. On le dissout dans l'alcool, on fait digérer la solution avec du charbon de lessive de sang jusqu'à ce qu'elle soit à peu près décolorée; après quoi on la filtre, on la concentre par la chaleur, et on l'évapore dans le vide sur de l'acide sulfurique. Une demi-livre d'acide citrique donne environ 15 grammes de citrate éthylique.

On obtient un produit plus abondant en dissolvant l'acide citrique jusqu'à saturation dans de l'alcool anhydre, et faisant arriver, comme moyen catalytique, du gaz chlorhydrique dans la solution bouillante. On évapore ensuite la liqueur acide au bain-marie jusqu'à ce que la plus grande partie de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et du chlorure éthylique soit éliminée; puis on agite le

résidu avec une solution de carbonate potassique, pour le débarrasser de tout acide libre; enfin on le lave à l'eau, et on le dessèche sur du chlorure calcique.

Ce corps a les propriétés suivantes : C'est une huile claire, jaunâtre, qui a une odeur d'huile d'olive et une saveur désagréable et amère. Son poids spécifique est de 1,142 à + 21°. Il peut être volatilisé; mais son point d'ébullition est si voisin de son point de décomposition, que dans cette opération la majeure partie se décompose. Il peut être enflammé. A + 120°, il commence à se troubler et à se colorer; à + 270°, il devient rouge; à + 280°, il entre en ébullition et fournit de l'éther citrique, un corps oléagineux brun, de l'alcool aqueux, des gaz combustibles et un résidu de charbon. Il est peu soluble dans l'eau; mais l'alcool même faible, et l'éther, le dissolvent. Sa solution dans l'eau se transforme peu à peu en alcool et en acide citrique. L'action de la chaleur favorise cette décomposition. Les alcalis le décomposent en alcool et en acide citrique, qui se combine avec l'alcali. Dans le commencement, l'ammoniaque et les eaux de chaux et de baryte n'y agissent pas du tout. Le chlore n'y exerce pas la moindre action, pas même à + 115°, sous l'influence de la lumière solaire et par un contact de plusieurs heures. Le brome s'y dissout, et peut en être de nouveau séparé par la distillation : cependant le résidu est acide. Il dissout aussi l'iode, mais en s'y combinant; et on ne peut plus l'isoler, soit par la distillation, soit par l'eau, l'alcool ou l'éther. L'acide nitrique froid extrait le citrate éthylique, et laisse l'iode. Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique dissolvent le citrate éthylique, et l'eau le précipite de nouveau sans altération. Il est décomposé par le concours de la chaleur. A + 70°, la solution dans l'acide sulfurique, qui est rouge, commence à dégager de l'alcool et de l'oxyde éthylique; après quoi il reste une masse visqueuse, transparente, rouge, soluble dans l'eau. Au moyen d'une ébullition prolongée, l'acide nitrique produit de l'acide oxalique, et lorsqu'on sature par l'ammoniaque la liqueur qui est à peine jaunâtre, celle-ci devient rouge. L'acide chlorhydrique bouillant développe du chlorure éthylique et un peu d'alcool. Le résidu ne contient plus aucune trace d'éther citrique. Le potassium en dégage un gaz, mais seulement pendant un instant, et n'y exerce plus d'action après.

D'après l'analyse de *Malaguti*, confirmée par *Heldt*, le nitrate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	8	50,572		
Hydrogène..	14	7,352	Oxyde éthylique.	38,953
Oxygène....	5	42,076	Acide citrique..	61,047

Poids atomique : 1188,32. Formule : $C^4 H^{10} O + C^4 H^4 O^4$.

Ni *Malaguti*, ni *Heldt*, ne parvinrent à préparer un citrate éthylique où l'acide s'était transformé en une combinaison de 2 atomes d'acide nitrique avec 1 atome d'acide aconitique; mais *Dumas* dit avoir produit un pareil éther, et il paraît croire que le citrate éthylique ne peut pas exister sous une autre forme. L'analyse de *Dumas* a conduit à la formule : $C^{24} H^{40} O^{14} = 2 \dot{A}e \bar{C}i + \dot{A}e \bar{A}cn$. On n'a pas dit en quoi les propriétés de l'un diffèrent de celles de l'autre.

Aconitate éthylique, $\dot{A}e \bar{A}cn$. Il a été découvert et décrit par *Crasso*. On l'obtient en dissolvant l'acide aconitique dans de l'alcool anhydre, et y faisant arriver du gaz acide chlorhydrique, comme pour les préparations précédentes. C'est un liquide incolore, ayant une saveur et une odeur qui rappellent celles de la racine du *calamus odoratus*. Il a pour poids spécifique 1,074 à + 14°, et il bout à + 236°. Par une ébullition un peu prolongée, il se décompose le plus souvent en répandant une fumée blanche qui ne renferme que très-peu d'éther non altéré, tandis qu'il reste dans la cornue une matière noire, semblable à de la graisse. L'hydrate potassique le dédouble en alcool et en acide aconitique.

D'après l'analyse de *Crasso*, l'aconitate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	8	55,86		
Hydrogène...	12	6,96	Oxyde éthylique..	43,025
Oxygène....	4	37,18	Acide aconitique..	56,975

Poids atomique : 1075,84. Formule : $C^4 H^{10} O + C^4 H^2 O^3$.

Itaconate éthylique, Ae $\overline{\text{It}}$. Il a été découvert et étudié par *Malaguti*, qui l'appela *éther pyrocitrique*. Plus tard, *Crasso* l'examina à son tour. On l'obtient le mieux par la méthode de préparation employée pour le citrate éthylique. C'est un liquide oléagineux, incolore, plus pesant que l'eau, ayant une odeur de *calamus odoratus* et une saveur extrêmement amère. Il a pour poids spécifique 1,040 à +18°,5, d'après *Malaguti*, et 1,050 à +15°, d'après *Crasso;* selon le premier, il bout à + 225° sous une pression de 0^m,758, et, selon le dernier, à +227°, et ce point d'ébullition ne tarde pas à s'élever. Il n'est pas inflammable; il est insoluble dans l'ammoniaque et dans les acides, excepté l'acide sulfurique, qui le décompose à chaud. Le chlore ne l'attaque pas. Il est volatil, mais il se décompose en grande partie par la distillation. Le produit distillé est pur. L'eau, ainsi que la potasse, le décompose peu à peu en alcool et en acide pyrocitrique.

D'après les analyses concordantes de *Malaguti* et de *Crasso*, l'itaconate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	9	58,111		
Hydrogène. .	14	7,509	Oxyde éthylique. .	39,785
Oxygène. . .	4	34,380	Acide itaconique. .	60,215

Poids atomique : 1163,44. Formule : $C^4 H^{10} O + C^5 H^4 O^3$.

Citraconate éthylique. Il a été obtenu par *Crasso*, qui en trouva cependant les propriétés identiques avec celles du précédent. Il est permis de supposer que, pendant la préparation de cet éther, l'acide passe d'une modification à l'autre, puisque la composition reste la même. Il faudrait examiner si, par l'action décomposante de la potasse, les deux éthers isomères donnent le même sel potassique.

Malate éthylique. Il a été découvert par *Thenard*. On l'obtient de la même manière que le citrate éthylique, auquel il ressemble dans ses propriétés; mais il n'a pas été examiné de plus près. Il n'est pas volatil, et se change par la distillation en fumarate éthylique.

Fumarate éthylique. Il a été découvert par *Hagen*, qui l'obtint en distillant la liqueur acide, résultant de la préparation du malate éthylique, à l'aide de l'alcool et du gaz acide chlorhydrique. Il se dégagea d'abord du chlorure éthylique et du gaz acide chlorhydrique, puis de l'alcool, enfin du fumarate éthylique. On l'obtient aussi en dissolvant de l'acide fumarique dans l'alcool, saturant la solution par du gaz acide chlorhydrique, et l'évaporant au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne reste que l'éther, qu'on distille ensuite à part. Il est trop soluble dans l'eau pour qu'on puisse l'y laver sans perte.

Le fumarate éthylique est un liquide oléagineux, doué d'une odeur agréable et particulière de fruits. Il est, comme nous l'avons dit, un peu soluble dans l'eau, et miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther ordinaire. Il a la même composition que l'aconitate éthylique.

L'ammoniaque caustique le change en fumaramide (Voir tome V). L'hydrate potassique le dédouble aisément en acide fumarique et en alcool.

Lactate éthylique. Il n'a pas encore été obtenu. *Lepage* distilla du lactate calcique avec de l'acide sulfurique et de l'alcool; mais il ne sépara rien en traitant le produit de la distillation par l'eau, tandis qu'il ne reste que du lactate calcique par l'évaporation sur de la chaux. Il est évident qu'il faut essayer d'un autre mode de préparation.

Butyrate éthylique, $\dot{A}e\,\overline{B}u$. Il a été découvert par *E. Simon*, et étudié de plus près par *Pelouze* et *Gélis*. Cet éther s'obtient très-facilement. On dissout 2 parties d'acide butyrique dans 2 parties d'alcool de 0,833, et on mêle la solution avec de l'acide sulfurique concentré, ajouté par petites portions. Le mélange s'échauffe, et le butyrate éthylique s'amasse à la surface de la liqueur, formée d'acide sulfurique, d'alcool et d'eau. On obtient cet éther même avec de l'alcool étendu de son volume d'eau. On lave l'éther butyrique en l'agitant bien avec l'eau.

Woehler saponifie le beurre par de l'hydrate potassique; puis il dissout le savon, soumis à l'évaporation, dans la moindre quantité possible d'alcool concentré; il mêle ensuite la solution filtrée avec un mélange d'eau et d'acide sulfurique jusqu'à forte réaction acide, et distille jusqu'à ce que le produit n'exhale plus

l'odeur des pommes mûres. En dissolvant du chlorure calcique dans le produit de la distillation, l'éther se sépare, et celui-ci ne paraît pas contenir d'autres acides du beurre. On le lave avec de l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le rectifie.

L'éther butyrique est un liquide mobile, incolore, doué d'une odeur agréable d'ananas. D'après *Pierre*, il a pour poids spécifique 0,90193 à 0°, et il bout à + 119°, sous une pression de 0m,7465. Il est facile à enflammer, et brûle avec une flamme éclairante; peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il est d'autant plus difficile à décomposer par les alcalis, que sa préparation a été plus facile que celle des autres éthers. Il faut, pour le décomposer, une ébullition prolongée. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	12	62,117		
Hydrogène. .	24	10,320	Oxyde éthylique. .	31,897
Oxygène. . .	4	27,563	Acide butyrique.. .	68,103

Poids atomique : 1451,20. Formule : $C^4 H^{10} O + C^8 H^{14} O^3$.

La densité de sa vapeur, trouvée par *Pelouze* et *Gélis*, est 4,04. D'après le calcul, elle est 4,0073, en admettant que 2 volumes d'acide butyrique, = 1 atome, se sont combinés avec 2 volumes de gaz oxyde éthylique, pour former sans condensation 4 volumes d'éther butyrique. Cet éther est isomère avec l'acide capronique hydraté; mais celui-ci, à l'état de vapeur, a une densité d'un tiers plus élevée.

Chlorobutyrate éthylique. D'après *Pelouze* et *Gélis*, les deux acides chlorobutyriques forment, avec l'oxyde éthylique, des composés neutres; on les obtient de la même manière que le butyrate éthylique : seulement il faut chauffer la liqueur. On sépare les produits par l'eau. Celui dont l'acide renferme le moins de chlore est purifié par une rectification avec l'eau. C'est un liquide huileux, qui ne se décompose pas à froid par une lessive potassique. Il se compose de : $C^4 H^{10} O + C^8 H^{10} Cl^4 O^3$. Le bichlorobutyrate éthylique est précipité par l'eau à l'état oléagineux; mais, lavé et dissous dans l'alcool ou dans l'éther, il se dépose, par l'é-

vaporation, en cristaux doués d'une odeur éthérée, insolubles dans l'eau, et composés de $C^4 H^{10} O + C^8 H^6 Cl^2 O^3$.

Kinate éthylique. Il est peu connu. Suivant *Henry* et *Plisson*, on peut l'obtenir et conserver à l'état cristallin.

Benzoate éthylique (éther benzoïque), $\dot{A}e\,\bar{B}z$. Cet éther a été découvert par *Scheele*. On l'obtient en mêlant 4 parties d'alcool de 0,83 avec 2 parties d'acide benzoïque et 1 partie d'acide chlorhydrique concentré, et en distillant le tout jusqu'à ce que les $\frac{2}{3}$ soient passés dans le récipient. Le liquide distillé consiste en un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, d'où l'on peut séparer par l'eau une petite quantité d'éther. La majeure partie de celui-ci reste au fond de la cornue. Si l'on cohobe plusieurs fois le liquide distillé, presque tout l'acide benzoïque employé peut être transformé en éther. On sépare par décantation la liqueur acide de l'éther contenu dans la cornue, on lave l'éther avec un peu d'eau, et on le fait bouillir avec de l'oxyde plombique, jusqu'à ce que le liquide fasse monter un thermomètre, qu'on y a introduit, à + 209°, terme d'ébullition de l'éther pur. On le laisse alors refroidir, et on le décante. On l'obtient aussi en mêlant du chlorure de benzoïle avec de l'alcool anhydre, dans la proportion de 3 atomes de ce dernier sur 1 atome du premier. Le mélange s'échauffe, l'alcool se décompose, la benzoïle passe à l'état d'acide benzoïque, et le chlore se combine avec de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxyde éthylique qui vient de se produire s'unit à l'acide benzoïque: ce sont là les seuls produits qui se forment dans cette opération. Lorsqu'on a employé un léger excès d'alcool, les produits y restent dissous. L'eau précipite alors le benzoate éthylique, qui dans tous les cas exige un lavage à l'eau pour être débarrassé de l'acide chlorhydrique.

L'éther benzoïque est incolore, et presque aussi peu fluide que les huiles. Il a une faible odeur et une saveur piquante. A + 10°,5, sa densité est de 1,0539. Quand on le chauffe, il distille sans se décomposer. Après avoir été enflammé, il brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau froide; mais il se dissout en petite quantité dans l'eau chaude, et en toutes proportions dans l'alcool, d'où il est précipité par l'eau. Il dissout l'a-

cide benzoïque ; la dissolution saturée se fige au-dessous de + 21°. Quand on le laisse pendant longtemps en contact avec la potasse caustique, il se décompose, et se convertit en acide benzoïque et en alcool.

Suivant les analyses concordantes de plusieurs chimistes, cet éther se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	18	72,040		
Hydrogène. .	20	6,649	Oxyde éthylique. .	24,668
Oxygène. . .	4	21,311	Acide benzoïque. .	75,332

Poids atomique : 1876,96. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{14} H^{10} O^3$.

La densité de sa vapeur fut trouvée par *Dumas* = 5,407. D'après le calcul, elle est 5,014, en admettant que 2 volumes, = 1 atome d'acide benzoïque, se combinent avec 2 volumes d'oxyde éthylique, pour se condenser en 2 volumes d'éther benzoïque.

Cet éther s'unit au chlorure stannique anhydre pour former un corps cristallin, qui, traité par l'eau, cède l'éther qui vient nager à la surface de la liqueur.

Transformations du benzoate éthylique. a. Action du *sodium. Loewig* et *Weidmann* disent qu'en chauffant du benzoate éthylique sur du sodium jusqu'à + 100°, le sodium s'unit à la moitié de l'oxygène de l'acide, tandis que le reste peut se représenter par un composé d'oxyde inférieur = $2 C^{14} H^{10} + 3 O$. Si l'on conduit l'action du sodium jusqu'au bout, la masse finit par se solidifier. On en obtient une partie en épuisant le résidu par l'éther, tandis qu'il reste du benzoate éthylique non dissous. La solution éthérée doit contenir en partie du benzoate éthylique intact, et en partie la combinaison éthylique du nouvel acide. Ils appellent cet acide *acide hypobenzoïque.* Ils ne nous disent pas ce qu'est devenu l'oxyde éthylique qui a été séparé de l'acide benzoïque par la soude ainsi produite.

Par l'évaporation de la liqueur, on obtient, en résidu, les deux combinaisons éthyliques ; on les traite par une solution alcoolique de potasse, et on évapore jusqu'à siccité. On reprend la masse saline par l'eau bouillante, et on resature la solution bouillante par de l'acide chlorhydrique : l'acide hypobenzoïque se précipite, pendant que l'acide benzoïque reste en dissolution dans la liqueur.

On filtre la liqueur bouillante pour la séparer du précipité, qu'on débarrasse de l'eau-mère et de l'acide benzoïque par le lavage à l'eau bouillante. Le nouvel acide est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool ainsi que dans l'éther; après l'évaporation, il reste sous forme d'une masse térébenthineuse, résinoïde, visqueuse, d'un jaune brunâtre. Il fond à + 100°, en prenant une couleur plus claire. Avec les alcalis il forme des sels jaunes bruns, extractiformes, solubles dans l'eau, précipitant en jaune pâle ou en jaune les solutions des sels terreux ou métalliques. On lui a donné pour composition : $2\dot{H} + \dot{C}^{26}H^{20}O^{3}$; les 2 atomes d'eau y sont remplaçables par 2 atomes de base. Ce sujet mérite une étude plus approfondie.

b. Par l'*hydrate potassique fondu*, on transforme le benzoate éthylique en un mélange d'acétate et de benzoate potassiques.

Spirate éthylique (éther spirique), $\dot{A}e\,\dddot{S}p$. Il a été découvert et étudié par *Cahours*. On l'obtient en mêlant 1 ½ partie d'acide spirique et 2 parties d'alcool anhydre, additionné de 1 partie d'acide sulfurique concentré, et distillant le mélange. Il passe d'abord de l'alcool, puis une solution alcoolique d'éther spirique, enfin de l'éther spirique souillé d'un peu d'alcool. On arrête la distillation dès qu'il commence à se dégager du gaz acide sulfureux. On sépare l'éther de l'alcool à l'aide du chlorure calcique; puis on le lave avec de l'eau contenant très-peu d'ammoniaque, pour en séparer tout acide libre; enfin on le lave avec de l'eau pure. On le déshydrate par le chlorure calcique, et on le distille à part.

C'est un liquide huileux, incolore, d'une odeur très-agréable; il est plus pesant que l'eau, et bout à une température très-voisine de + 225°. Il est peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	18	65,103		
Hydrogène .	20	6,009	Oxyde éthylique.	22,287
Oxygène...	6	28,888	Acide spirique ..	77,713

Poids atomique, 2076,69. Formule, $C^{4}H^{10}O + C^{14}H^{10}O^{5}$.

Cet éther a la propriété singulière de se combiner avec 1 atome de base pour former des sels neutres, comme si l'oxyde éthylique n'était qu'une copule de l'acide. Ces sels ont pour formule $\dot{R}\,\dddot{S}p + \dot{A}e$, et leurs propriétés diffèrent entièrement de celles des spirates ordinaires. Si l'on ajoute la base en excès, l'oxyde éthylique se sépare à l'état d'alcool. Ce fait paraît indiquer l'existence de spirates à 2 atomes de base. La combinaison du spirate potassique avec l'oxyde éthylique serait un de ces soussels. Quand on la chauffe avec la potasse, il se produit $\dot{K}^2\,\dddot{S}p$, tandis que l'oxyde éthylique se détruit en développant de l'alcool. Si l'oxyde éthylique y jouait le rôle de copule, la potasse devrait être sans action. En traitant ces soussels par des acides forts, on sépare le spirate éthylique, tout à fait intact. Le spirate méthylique, comme nous le verrons, offre un phénomène analogue.

L'ammoniaque caustique change le spirate éthylique peu à peu en spiramide, et l'acide nitrique en anilonitrate éthylique.

Cinnamate éthylique (éther cinnamique), $\dot{A}e\,\bar{C}in$. Il fut découvert par *Herzog*, et étudié par *Marchand*. On l'obtient en distillant ensemble 2 parties d'acide cinnamique, 4 parties d'alcool anhydre, et 1 partie d'acide chlorhydrique extrêmement concentré. On cohobe une couple de fois le tiers qui passe d'abord, puis on sépare les deux tiers par la distillation. Le tiers qui reste dans la cornue renferme l'éther cinnamique, moins volatil. On l'agite avec l'eau pour le débarrasser d'acide chlorhydrique et d'alcool, et on le rectifie sur de l'oxyde plombique. Il passe d'abord de l'eau, qu'on ne recueille pas; et, après que la liqueur de la cornue a été chauffée au-dessus de +200°, on applique un récipient sec.

L'éther cinnamique est un liquide limpide, incolore, qui prend, vers la fin de la rectification, une teinte jaune; il a une odeur et une saveur aromatiques rappelant celles de la cannelle. Il a pour poids spécifique 1,13, et bout, à +260°, à $0^m,758$. Il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'éther et dans l'alcool. L'hydrate potassique le dédouble en acide cinnamique et en alcool. L'ammoniaque a une action différente : elle le change probablement en cinnamide. L'acide nitrique fumant l'attaque peu.

D'après les analyses de *Herzog*, *Marchand* et *Plantamour*, l'éther cinnamique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	22	75,038		
Hydrogène.	24	6,800	Oxyde éthylique...	21,017
Oxygène...	4	18,162	Acide cinnamique..	78,983

Poids atomique, 2202,40. Formule, $C^4H^{10}O + C^{18}H^{14}O^3$. La densité de sa vapeur fut trouvée par *Marchand* = 6,557. D'après le calcul, elle est de 6,2576, en admettant que 2 volumes d'acide cinnamique, = 1 atome, se sont combinés sans condensation avec 2 volumes de gaz oxyde éthylique, pour former 4 volumes d'éther cinnamique.

Cet éther existe dans le baume du Pérou, ou il se produit, sans addition d'alcool, dans l'analyse de ce baume, comme le montrent les expériences de *Plantamour*.

Nitrocinnamate éthylique (éther nitrocinnamique). Il a été préparé et étudié par *Mitscherlich*. Pour l'obtenir, on mêle 1 partie d'acide nitrocinnamique avec 20 parties d'alcool concentré, on y ajoute un peu d'acide sulfurique concentré, et on fait digérer le tout à + 80°, jusqu'à dissolution de l'acide. Par le refroidissement, l'éther cristallise en prismes déliés; on redissout ces cristaux dans de l'alcool, auquel on ajoute un peu d'ammoniaque caustique pour enlever l'acide nitrocinnamique libre qui pourrait s'y trouver. Par le refroidissement, l'éther cristallise parfaitement pur.

La forme de ces cristaux n'est pas facile à déterminer. Ils fondent à + 136°, et se décomposent à + 300°, en bouillonnant. D'après l'analyse de *Mitscherlich*, ils se composent de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	22	59,770		
Hydrogène.	22	4,965		
Nitrogène..	2	6,331	Oxyde éthylique...	16,741
Oxygène...	8	28,934	Acide cinnamique..	83,259

Poids atomique, 2764,98. Formule, $C^4H^{10}O + (C^{18}H^{12}O^2 + N^2O^5) = \dot{A}e\,\dddot{N} + C^{18}H^{12}O^2$.

Valérianate éthylique (éther valérianique), $\dot{A}e\,\overline{V}l$. Il a été découvert par *Otto* et *Grote*. On l'obtient en distillant l'acide valérianique ou un valérianate avec de l'alcool et de l'acide sulfurique. L'éther valérianique se dégage avec l'alcool, et s'en sépare en partie dans le récipient. Le reste est précipité par l'eau. Par le lavage à l'eau on le dépouille des dernières traces d'alcool, on le dessèche sur du chlorure calcique fondu, et on le rectifie à part.

C'est un liquide incolore, exhalant une odeur pénétrante qui rappelle tout à la fois celle des pommes et de la racine de valériane. Selon *Otto*, il a pour poids spécifique 0,894 à + 13°, et, selon *H. Kopp*, 0,8659 à + 18°. Il bout à 133°,5. D'après l'analyse d'*Otto* et de *Grote*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	14	64,664		
Hydrogène.	28	10,742	Oxyde éthylique....	28,46
Oxygène...	4	24,594	Acide valérianique...	71,54

Poids atomique, 1626,40. Formule, $C^4H^{10}O + C^{10}H^{18}O^3$. La densité de sa vapeur fut trouvée, par *Otto*, = 4,558. D'après le calcul, elle est = 4,4938, en admettant que 2 volumes, = 1 atome d'acide valérianique, se combinent avec 2 volumes de gaz oxyde éthylique, pour former, sans condensation, 4 volumes d'éther valérianique. Il est isomère avec l'acide aboléique hydraté.

Sabadillate éthylique, $\dot{A}e\,\overline{S}bd$. Il a été découvert et analysé par *Will*. Pour l'obtenir, on prépare une solution alcoolique pas trop concentrée d'acide sabadillique, et on la sature par du gaz acide chlorhydrique. Si l'on s'est servi de trop peu d'alcool, l'acide chlorhydrique sépare facilement un peu d'acide sabadillique. Par la distillation, on élimine en grande partie le chlorure éthylique, l'alcool et l'acide chlorhydrique; en traitant le résidu de la cornue par l'eau, on sépare un liquide oléagineux, épais, qui se solidifie en l'agitant avec une faible solution de carbonate sodique.

C'est là l'éther, qu'on lave à l'eau, et qu'on dissout dans l'alcool pour le faire cristalliser.

Il cristallise en aiguilles groupées en étoiles; il est facile à réduire en poudre; son odeur est très-faible, et sa saveur légèrement aromatique, amère et brûlante. Son poids spécifique est = 1,121. Il fond sous l'eau à + 42°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Par la distillation, il se décompose en partie. Allumé, il brûle avec une flamme éclairante. Il est presque insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, où il cristallise par le refroidissement. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	22	62,901		
Hydrogène.	28	6,650	Oxyde éthylique...	17,628
Oxygène...	8	30,449	Acide sabadillique..	82,372

Poids atomique : 2627,36. Formule : $C^4H^{10}O + C^{18}H^{16}O^7$.

Lécanorate éthylique (éther lécanorique), Ae $\overline{\text{L}}$ec. Il fut découvert par *Heeren*, qui le trouva dans le *lichen roccella*, et le nomma *pseudoérythrine*. *Heldt* et *Rochleder* en firent voir la véritable nature, et ces recherches furent confirmées par *Schunck*.

Lorsqu'on dissout l'acide lécanorique dans l'alcool et qu'on évapore la solution par la chaleur, l'alcool catalysé donne du lécanorate éthylique. Afin de ne pas perdre l'alcool, on opère le mieux la distillation au bain-marie. On reprend le résidu par 16 parties d'eau bouillante : l'éther lécanorique se dissout, et cristallise par le refroidissement. On en retire encore un peu par l'évaporation de l'eau mère, qui ne renferme plus alors que de l'orcine. Les cristaux sont d'ordinaire colorés. On les décolore en les faisant bouillir dans 10 parties d'eau; par le refroidissement, le produit cristallise pur. La matière colorante reste insoluble avec un excès d'éther. Après la cristallisation, on rejette l'eau mère sur le résidu coloré, et on l'y fait bouillir avec du charbon animal jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée; après quoi on la filtre bouillante, et on laisse refroidir : l'éther lécanorique se dépose incolore.

Il cristallise soit en lamelles, soit en fines aiguilles ayant jusqu'à un demi-pouce de long. Il n'a ni odeur ni saveur; mais étant mâché, il cause sur la langue une sensation de brûlure. A + 120°, il fond en un liquide huileux, incolore, qui cristallise en lamelles par le refroidissement. A une température habilement ménagée, on peut le sublimer. Allumé, il brûle sans résidu. Il se dissout dans 16 parties d'eau bouillante. La solution se trouble par le refroidissement, mais elle s'éclaircit dès que la cristallisation commence. Quand on le fait bouillir avec moins de 16 parties d'eau, l'excédant y fond à + 100°; mais, par le refroidissement, il se prend en une masse cristalline, et tombe en lamelles par l'attouchement. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'alcool de 0,60 en dissout $\frac{1}{5}$ de son poids à 0°. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, et en est séparé intact par l'eau; il s'y décompose à chaud. Il est insoluble à froid dans l'acide nitrique et dans l'acide acétique.

L'éther lécanorique a pour composition :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	22	60,873		
Hydrogène.	26	5,976	Oxyde éthylique...	17,089
Oxygène...	9	33,151	Acide lécanorique..	82,911

Poids atomique : 2714,88. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{18} H^{16} + O^8$.

Cet éther a, comme le spirate éthylique, la propriété de se combiner avec 1 atome d'une base inorganique pour former un sel : il se dissout dans une faible solution de potasse, et en est précipité intact par les acides.

Lorsque l'alcali a dissous la plus grande quantité possible d'éther, et qu'on mêle ensuite cette solution avec de l'acétate plombique (ou la solution aqueuse de cet éther avec le sous-acétate plombique), on obtient un précipité composé de $\dot{P}b\ \overline{L}ec + \dot{A}e$, qui, traité par le sulfide hydrique, cède l'éther intact. La solution aqueuse de cet éther ne donne pas de sel métallique neutre. Lorsqu'on fait bouillir l'éther lécanorique avec l'alcali en excès, il se développe de l'alcool, pendant que l'acide lécanorique se décompose, comme d'ordinaire, en acide carbonique et en orcine. Il se dissout, à l'abri du contact de l'air, dans l'ammoniaque caustique bouillante, et se dépose par le refroidissement. En opérant

au contact de l'air, il se produit de l'orcine et la matière colorante qui en résulte.

Opianate éthylique (éther opianique), Ae $\overline{O}$p. Il a été découvert et décrit par *Woehler*, qui trouva que l'acide opianique et l'alcool ne le produisent pas par l'action catalytique de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. On l'obtient en faisant arriver de l'acide sulfureux dans de l'alcool tenant en suspension de l'acide opianique en poudre. La partie non dissoute de l'acide ne tarde pas à se dissoudre, et, par l'évaporation, il se dépose l'éther opianique en cristaux que, l'on purifie par une cristallisation répétée dans l'alcool.

L'éther opianique cristallise en petits prismes déliés, groupés en faisceaux globuleux ou en mamelons. Il est incolore, inodore et d'une saveur amère. Il est très-fusible, et se prend, par le refroidissement, en prismes disposés en hexagones partant d'un centre commun, à peu près comme les cristaux wawellite. S'il a été chauffé au delà de son point de fusion, il faut beaucoup de temps avant qu'il se solidifie. On peut le sublimer entre deux verres de montre; mais, dans une cornue, la masse fondue file le long des parois intérieures du verre jusque dans le col de la cornue. Il supporte une température assez élevée sans se décomposer. Sa vapeur, douée d'une odeur faible, est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. Il ne se disout pas dans l'eau, mais à 100° il y devient oléagineux, et cristallise par le refroidissement. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

D'après l'analyse de *Woehler*, l'éther opianique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	24	60,556		
Hydrogène. .	28	5,856	Oxyde éthylique. .	15,547
Oxygène. . .	10	33,588	Acide opianique.. .	84,458

Poids atomique : 2977,60. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{20} H^{18} O^9$.

Mucate éthylique (éther mucique), Ae $\overline{M}$u. Il a été découvert et décrit par *Malaguti*. Pour l'obtenir, on mêle 1 partie d'acide mucique avec 4 parties d'acide sulfurique, et l'on chauffe douce-

ment. L'acide mucique se dissout, et communique à la liqueur une couleur rouge qui passe insensiblement à un beau rouge carmin, et à la fin au noir. A ce point, on enlève le mélange du bain de sable, on bouche le vase, on laisse refroidir, et on mêle avec 4 parties d'alcool de 0,814, sans détruire par des moyens artificiels la chaleur qui se produit par la mixtion. Après 24 heures, on trouve la masse prise en un amas de petits cristaux d'un blanc sale. On détrempe ceux-ci avec un peu d'alcool, et on les laisse égoutter sur un filtre. Afin de purifier les cristaux obtenus, on les dissout jusqu'à saturation dans l'alcool bouillant; après quoi ils se séparent dans un plus grand état de pureté par le refroidissement. On répète plusieurs fois cette opération. Les cristaux sont du mucate éthylique. Ils présentent la forme de prismes à quatre faces, tronqués obliquement aux extrémités. Ils sont incolores et transparents, n'ont point d'odeur, ne donnent point de saveur dans le commencement, mais produisent ensuite une saveur amère; leur poids spécifique est 1,17 à + 20°, ils entrent en fusion à + 158°; la masse liquide se solidifie à + 135° en reprenant une texture cristalline, mais non sans avoir éprouvé quelque altération. A + 170° ils se décomposent, en produisant de l'alcool, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide pyromucique, de l'acide acétique, des gaz inflammables, et en laissant un résidu de charbon dans la cornue. Cet éther cristallisé est légèrement soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise, par le refroidissement, en prismes quadrilatères à bases rhombes. Le poids spécifique de ces cristaux est de 1,32 à + 20°. 100 parties d'eau en dissolvent 2,27 parties à + 15°. Ils entrent en fusion à + 158°, mais ne se solidifient qu'à + 122°. Pour le reste, ils se comportent d'une manière entièrement semblable à ceux qui se sont formés dans de l'alcool. *Malaguti* paraît les regarder comme identiques avec ces derniers. Mais le même chimiste ayant trouvé que l'acide mucique offre deux modifications isomériques, dont l'une se produit par la dissolution dans l'alcool, il n'est pas impossible que les cristaux formés dans l'alcool renferment cette modification de l'acide en combinaison avec l'oxyde éthylique, et que les cristaux formés au sein de l'eau bouillante contiennent l'acide mucique ordinaire. La différence de 1,17 à 1,32 dans le poids spécifique est trop grande pour qu'on puisse l'expliquer autrement que par une

différence essentielle dans la manière d'être. 1000 parties d'alcool de 0,814, à la température de + 15°, ne dissolvent pas plus de 6,4 parties de cet éther. Mais il est très-soluble dans l'alcool bouillant. L'éther ne le dissout pas. Sa solution dans l'eau est décomposée sur les bases hydratées; il se produit de l'alcool et des mucates. Le gaz ammoniac sec n'agit pas sur lui à une température inférieure à celle de + 170°; à cette température on obtient de l'alcool, du carbonate ammonique, et une huile volatile jaune, aromatique, mais point de gaz. Le gaz chlore qu'on fait passer sur l'éther fondu ne paraît pas s'absorber; cependant l'éther qui a subi son action se solidifie ensuite en une masse claire, très-soluble dans l'alcool, mais qui pour le reste n'a pas été examinée. *Malaguti* a trouvé le mucate éthylique composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	10	45,157		
Hydrogène. .	18	6,752	Oxyde éthylique. .	27,825
Oxygène. . .	8	48,091	Acide mucique. . .	72,175

Poids atomique : 1663,52. Formule : $C^4 H^{10} O + C^6 H^4 O^7$.

Mis en contact avec de l'ammoniaque caustique, cet éther se transforme, selon *Malaguti*, immédiatement en *mucamide* (1), $= N H^2 + C^6 H^4 O^6$. Ce produit est incolore, insipide, ayant pour poids spécifique 1,589 à + 13°,5; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, en cristaux microscopiques, qui sont des octaèdres à base rhombe, dont les sommets sont tronqués de manière à ressembler à des tables. Les acides et les alcalis agissent sur lui comme sur les autres amides : ils le changent en acide mucique et en ammoniaque. Par la distillation sèche, il donne du carbonate ammonique, de l'acide pyromucique, pendant qu'il se sublime une autre amide qu'on obtient en quantité plus considérable en soumettant le mucate ammonique à la distillation sèche. *Malaguti* l'appelle *pyromucamide biamidée*. On le purifie par le lavage à l'eau froide où il est peu soluble, et on le dissout dans l'alcool pour l'y faire cristalliser.

Ce dernier corps cristallise en tables à six ou huit côtés; il a une

(1) Ce produit, dont la description appartient à l'histoire des acides, n'était pas encore connu à l'époque de l'impression du tome I.

saveur sucrée, il fond à + 175°, et bout à + 260°, en se décomposant. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Suivant *Malaguti*, il se compose de $C^{10} H^{12} N^4 O^2$, qu'on pourrait représenter par $N^2 H^3 + C^{10} H^6 O^2$, si l'on connaissait une combinaison de 4 atomes de nitrogène et de 6 atomes d'hydrogène. *Malaguti* le représente par $C^{10} H^4 O^2 + 2 \dot{N} \dot{H}^2$, d'où le nom de *pyromucide biamidée*. Or, dans ces amides, le rapport entre le carbone et l'hydrogène ne change jamais dans l'acide, lors même que l'hydrogène de l'ammoniaque s'oxyde complétement aux dépens de l'acide, en sorte que le nitrogène reste uni au radical de l'acide. La formule de *Malaguti* ne peut donc pas être exacte; avec 2 atomes d'hydrogène de plus, elle serait irréprochable. Quoi qu'il en soit, pour se faire à cet égard une idée exacte, il faudrait auparavant découvrir plusieurs corps du même genre.

Bimucate éthylique, $\dot{A}e \overline{M}u + \dot{H} \overline{M}u$. Il se produit, selon *Malaguti*, lorsque du mucate éthylique impur se trouve en dissolution dans l'eau. La liqueur exhale d'abord de l'alcool, puis elle s'acidifie; mais on ne l'obtient pas constante. La liqueur acide donne, par l'évaporation, un résidu, qui diffère de la combinaison neutre. On le traite par de l'eau, qui dissout l'acide mucique aussi bien que le mucate éthylique neutre. La partie non dissoute, on la reprend par l'eau bouillante, et on l'y fait cristalliser à deux ou trois reprises. Le produit est pur, si la solution n'est plus troublée par l'ammoniaque. Il cristallise en prismes groupés comme les fibres de l'asbeste, dont la base est un parallélogramme; il a une saveur acide, il fond et s'altère à + 190°; par le refroidissement, il se prend en une masse vitreuse qui, au bout de quelque temps, devient molle et opaque. Il est assez soluble dans l'eau, mais peu ou point dans l'alcool. Il forme des sels doubles avec les bases. Le mucate éthylico-ammonique est insipide, et a une faible réaction acide. Sa dissolution précipite les sels de baryte, de strontiane, de plomb, de cuivre et d'argent; elle ne donne qu'un faible précipité avec les sels de chaux, de zinc et de manganèse. Les précipités sont solubles dans l'acide acétique. Quand on fait bouillir une solution de bimucate éthylique avec l'oxyde argentique, il se développe du gaz acide carbonique, pendant qu'il se forme une combinaison argentique solide qui détonne par la chaleur.

Pyromucate éthylique (éther pyromucique) Ae pM̄u. Il a été également découvert par *Malaguti*. Il s'obtient de la manière suivante : On distille un mélange de 10 parties d'acide pyromucique, 20 parties d'alcool de 0,814 de densité et 5 parties d'acide muriatique concentré, jusqu'à ce que la moitié ait passé; après quoi on recohobe et on redistille, opérations qu'il faut répéter 4 ou 5 fois, attendu que l'éther ne se forme qu'avec lenteur. La dernière fois on continue la distillation jusqu'à ce que le liquide distillé paraisse coloré. Alors on mêle le produit de la distillation avec de l'eau; par ce moyen, il se sépare un corps oléagineux qui se prend au bout de quelques minutes en lames de 4, 6 à 8 côtés. On lave ces cristaux sur un filtre avec de l'eau froide, on les fait sécher et on les redistille seuls, tant qu'ils laissent un résidu. Dans chacune de ces distillations, il faut, avant que l'éther commence à bouillir, retirer du col de la cornue le produit aqueux qui s'y dépose. Cependant il n'est pas nécessaire de répéter si souvent la distillation, si l'on ne veut pas obtenir un produit d'une pureté absolue. Voici les propriétés de cet éther : Il cristallise en lames incolores, transparentes, de 4 à 6 côtés, qui indiquent un prisme à base rhombe; il est gras au toucher, a une odeur qui tient à la fois de celle du benzoate méthylique et de la naphtaline; sur la langue, il produit d'abord une sensation de froid, mais ensuite une saveur piquante et amère, avec un arrière-goût d'un mélange d'anis et de camphre. Son poids spécifique est de 1,297 à + 20°. Il reste en fusion à + 34°, bout entre + 208° et 210° sous une pression de 0m,756, et distille sans laisser de résidu. Il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. On peut l'enflammer au moyen d'une bougie allumée. Conservé longtemps, il commence à se colorer, et laisse ensuite un résidu à la distillation. Le gaz ammoniac y est sans action. Les hydrates des bases fortes en dégagent de l'alcool par l'ébullition. A froid, l'acide sulfurique le dissout sans altération; à chaud, il le décompose. L'acide nitrique le rend très-fluide, puis il le dissout avec décomposition. L'acide muriatique le dissout; mais lorsque cet acide est concentré, il décompose l'éther au moyen de la chaleur. Voici sa composition :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	14	60,044		
Hydrogène..	16	5,700	Oxyde éthylique..	26,427
Oxygène....	6	34,256	Acide pyromucique	73,573

Poids atomique : = 1751,52. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{10} H^6 O^5$.

La densité de sa vapeur fut trouvée, par *Malaguti*, = 4,859. D'après le calcul, elle est 4,83985, en admettant que 2 volumes, = 1 atome d'acide, se sont unis, sans condensation, à 2 volumes de gaz oxyde éthylique, pour former 4 volumes d'éther pyromucique.

Traité par l'ammoniaque caustique, cet éther se transforme en une amide, la *pyromucamide* de *Malaguti* = $\mathrm{N}\,H^2 + C^{10} H^6 O^4$. Ce produit est soluble dans l'eau, et y cristallise en prismes rectangulaires ; il a une saveur faiblement sucrée, fond entre + 130° et 132°, et se colore, au delà de cette température, en vert, en bleu, en violet, enfin en noir. Une faible partie se sublime avec une couleur brune qu'on peut cependant facilement enlever par le charbon animal. La pyromucamide se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther, et y cristallise.

Chloropyromucate éthylique. Malaguti trouva que l'éther pyromucique absorbe un peu plus que son poids de gaz chlore, sans échange d'hydrogène ni formation d'acide chlorhydrique. Le chlore s'unit aux éléments de l'acide, et il se produit un éther contenant du chloracide. On obtient cet éther en exposant des cristaux bien desséchés d'éther pyromucique à un courant de gaz chlore sec, jusqu'à ce que la masse ne s'échauffe plus, ce qui indique qu'il ne s'absorbe plus de chlore. Par ce moyen la masse se transforme en un liquide jaune sirupeux, qui renferme du chlore en excès, dont on le débarrasse à l'aide d'un courant d'air desséché sur du chlorure calcique, ou dans de l'acide sulfurique concentré. Dans cette opération, il ne se développe pas d'acide chlorhydrique, si l'on a eu soin d'éviter toute intervention de l'eau, et le poids de l'éther se double.

Voici les propriétés de ce corps : c'est un liquide incolore, parfaitement transparent, d'une consistance sirupeuse, d'une odeur forte, particulière, et d'une saveur d'abord faible, mais ensuite

fortement amère et qui persiste longtemps. Son poids spécifique est de 1,496 à 19°,5. Il est parfaitement neutre, non volatil, donne de l'acide muriatique dans la distillation sèche, s'épaissit, et dépose du charbon. Il absorbe l'humidité de l'air et devient laiteux, reprend sa transparence dans le vide, sur l'acide sulfurique, en dégageant toutefois une petite quantité de gaz acide muriatique. C'est pourquoi il faut bien le garantir du contact de l'air humide. Il forme avec l'eau un mélange laiteux, et s'altère. L'alcool et l'éther le dissolvent sans altération. Arrosé d'une solution chaude et concentrée de potasse caustique, il donne une masse coagulée blanche. Lorsqu'on le mélange ensuite avec de l'eau et qu'on le fait bouillir, la masse coagulée se dissipe et il s'opère un dégagement abondant d'alcool; ce qui indique que l'oxyde éthylique n'a pas été décomposé par le chlore. La liqueur est rouge et elle contient du chlorure potassique, mais aucune trace de pyromucate potassique; d'où il résulte que cet acide a été décomposé. Lorsqu'on dissout cet éther dans de l'alcool anhydre auquel on a fait absorber du gaz ammoniac sec, la solution se fait avec dégagement de chaleur; après quoi la solution alcoolique renferme un peu de chlorure ammonique et un peu de cyanure ammonique : il s'en précipite du charbon, mais il ne se dégage point de gaz. *Malaguti* a analysé cet éther. Voici les résultats qu'il a obtenus :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone..	14	29,838		
Hydrogène	16	2,831	Oxyde éthylique.....	13,133
Chlore ...	8	17,023	Acide chloropyromucique.	86,867
Oxygène..	6	50,308		

Poids atomique : 3524,64. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{10} H^6 Cl^8 O^5$.

Ainsi, 8 atomes de chlore se trouvent ajoutés aux autres éléments de l'acide. On n'a pas réussi à faire passer l'acide intact de l'oxyde éthylique sur d'autres bases. Si l'on dissout cet éther dans de l'alcool contenant de l'hydrate potassique, l'acide se sépare, et l'oxyde éthylique se change en alcool. En évaporant la liqueur de manière à éliminer la plus grande partie de l'alcool, et ajoutant de l'acide sulfurique pour sursaturer faiblement la potasse, il se sépare un corps grenu cristallin, mêlé d'un produit

noir ; ce qui prouve que les éléments ont déjà subi une transposition. Le corps grenu est un acide de chlore, d'où l'on peut extraire le produit noir par l'alcool qui le dissout. L'acide non dissous par l'alcool donne avec la soude un sel qui cristallise, et qui laisse, après la combustion, un mélange de chlorure et de carbonate sodiques. On ne s'explique pas la présence du carbonate sodique dans ce résidu, car la moindre quantité de chlore contenue dans un acide est un équivalent qui suffit pour convertir la base en un chlorure. La solution du sel sodique donne avec le nitrate argentique un précipité qui est soluble dans l'acide nitrique. Tout cela demande donc de nouvelles recherches.

Subérate éthylique, $\dot{A}e\,\overline{S}ub$. Il a été découvert par *Laurent*. On l'obtient en faisant bouillir 2 parties d'acide subérique, 1 partie d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool dans un vaisseau distillatoire. L'éther produit reste dans la cornue: pour le débarrasser de l'alcool et de l'acide sulfurique, on le lave d'abord avec de l'eau, ensuite avec une lessive faible de potasse, puis de nouveau avec de l'eau; après quoi on le verse sur du chlorure calcique pour en éliminer l'eau; on le décante et on le distille.

D'après *Bromeis*, on obtient très-facilement cet éther en saturant une solution alcoolique d'acide subérique par du gaz acide chlorhydrique : une partie du produit se précipite. On évapore la liqueur acide au bain-marie jusqu'à ce que le chlorure éthylique soit volatilisé; il se précipite alors une nouvelle quantité du produit. On mêle le résidu avec de l'eau qui sépare l'éther complétement; on le lave d'abord avec de l'eau, puis on le dessèche sur du chlorure calcique, d'où l'on peut le décanter pur.

Le subérate éthylique est incolore, très-fluide, a une odeur faible particulière, et une saveur semblable à celle des amandes de noix devenues rances. Son poids spécifique est de 1,003 à + 18°, et il entre en ébullition à + 260°, température à laquelle il se distille sans altération. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Les acides sulfurique et nitrique concentrés en décomposent l'oxyde éthylique, mais non l'acide subérique, qu'on peut alors séparer. Semblable en cela aux éthers produits par des acides gras, il supporte sans décomposition le traitement au moyen d'une solution aqueuse d'hydrate potassique; mais la potasse dissoute dans l'alcool le décom-

pose en s'emparant de l'acide subérique pour former du subérate potassique.

A froid, le chlore ne l'altère pas; avec le concours de la chaleur il se développe de l'acide chlorhydrique, tandis qu'il se forme avec le chlore une nouvelle combinaison contenant 49,3 pour cent de carbone et 6,96 pour cent d'hydrogène, mais dont les quantités relatives d'oxygène et de chlore n'ont pas été déterminées.

D'après les analyses de *Laurent* et de *Bromeis*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	12	62,656		
Hydrogène..	22	9,542	Oxyde éthylique..	32,173
Oxygène....	4	27,802	Acide subérique..	67,827

Poids atomique : 1438,72. Formule : $C^4 H^{10} O + C^8 H^{12} O^3$.

Camphorate éthylique. Malaguti a découvert deux combinaisons de l'oxyde éthylique avec l'acide camphorique, dont l'une est neutre, et dont l'autre est une combinaison du sel neutre avec de l'acide camphorique aqueux. Voici ce qu'il dit de cette combinaison:

Bicamphorate éthylique, $\dot{A}e\ \overline{C}a + \dot{H}\ \overline{C}a$. On l'obtient en distillant ensemble 2 parties d'acide camphorique cristallisé, 4 parties d'alcool anhydre et 1 partie d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la moitié ait passé, recohobant et redistillant; mêlant alors le résidu dans la cornue avec de l'eau, pour précipiter la combinaison nouvelle, qui se rassemble sur-le-champ en un liquide sirupeux, et qu'on lave à plusieurs reprises avec de l'eau. On l'obtient dans un état parfaitement identique au moyen de l'acide camphorique anhydre. A + 15°, il a la consistance du sirop brun, est incolore, transparent, a une odeur particulière et une saveur parfaitement acide. Son poids spécifique est 1,095 à + 20°,5. Il est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. A + 196°, il commence à entrer en ébullition ; mais alors le point d'ébullition s'élève, tandis qu'il s'opère une décomposition. Il se dégage d'abord de l'eau, et ensuite la combinaison neutre mélangée avec de l'acide camphorique anhydre. Il

rougit très-faiblement le papier de tournesol. Les alcalis le dissolvent, et les acides le précipitent de nouveau. Lorsqu'on fait bouillir la solution exactement saturée, il se dégage du camphorate neutre éthylique avec les vapeurs, tandis qu'il se forme du camphorate alcalin dans la liqueur. Une ébullition longtemps soutenue avec de l'eau lui fait éprouver le même changement. *Malaguti* l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	24	63,204	Oxyde éthylique...	16,217
Hydrogène..	40	8,750	Acide camphorique.	79,840
Oxygène...	8	28,046	Eau.....	3,943

Poids atomique : 2852,48. Formule : $(C^4H^{10}O + C^{10}H^{14}O^3) + (\dot{H} + C^{10}H^{14}O^3)$. L'atome d'eau y peut être remplacé par des bases inorganiques.

On l'obtient plus facilement à l'état neutre en traitant le bicamphorate éthylique par des quantités d'hydrates moindres que celles qui seraient nécessaires pour la saturation, la partie excédante du bicamphorate ne se dissolvant pas. Ces sels ont été peu examinés. Ils se reconnaissent à ce que les acides en précipitent le bicamphorate éthylique sous la forme d'une masse sirupeuse. La potasse, la soude, l'ammoniaque, la baryte, la strontiane, la chaux, la magnésie et l'oxyde manganeux donnent des sels solubles tant dans l'eau que dans l'alcool; l'alumine, les oxydes de fer, l'oxyde zincique, l'oxyde plombique, l'oxyde cuivrique et l'oxyde argentique produisent des sels insolubles ou peu solubles. Suivant *Malaguti*, le sel cuivrique qui se précipite d'une solution de sulfate cuivrique au moyen du sel ammoniac, est composé de $2(\dot{A}e\,\overline{C}a + \dot{C}u\,\overline{C}a + 3\dot{H}) + \dot{C}u\,\dot{H}^2$, et ressemble par cette raison aux sels basiques que la potasse et l'ammoniaque séparent du sulfate cuivrique, lorsqu'on ne précipite pas complétement le contenu de cuivre. Le sel argentique se précipite en grumeaux gélatineux, comme l'alumine, ne contient point d'eau combinée, supporte + 100° sans se décomposer, fond à une température plus élevée, puis se carbonise en répandant une odeur très-agréable. Il est complétement neutre.

Camphorate neutre éthylique, $\dot{A}e\,\overline{C}a$. Il s'obtient par la distilla-

tion du sel précédent. Il se dégage alors, avec de l'acide camphorique anhydre, un peu d'alcool et des gaz inflammables, en laissant un peu de charbon dans la cornue. La masse cristalline, butyreuse, qui a passé dans la cornue, est dissoute dans la moindre quantité possible d'alcool bouillant; après quoi l'acide camphorique anhydre cristallise en longs prismes par le refroidissement. La liqueur qui reste est précipitée par l'eau, qui sépare la combinaison neutre et un reste d'acide anhydre. Après la séparation de celui-ci par l'ébullition avec une lessive faible d'hydrate potassique, la partie non dissoute est lavée, séchée, redistillée, lavée de nouveau et séchée dans le vide. Elle forme un liquide oléagineux, épais, de couleur jaunâtre, qui répand une odeur insupportable lorsqu'on le laisse s'étendre sur une grande surface, par exemple, lorsqu'on le laisse s'imbiber dans du papier. Il donne une saveur amère, a un poids spécifique de 1,029, entre en ébullition entre + 285° et 287°, distille alors en éprouvant une décomposition partielle; il brûle avec une flamme fuligineuse, brillante, et sans laisser de résidu, est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther, et se décompose, mais avec une difficulté extrême, en alcool et acide camphorique, lorsqu'on le fait bouillir avec de l'hydrate potassique. Il se combine avec l'iode. Le brome ne fait que s'y mêler, et on peut le séparer complétement du mélange par la distillation. Le chlore le transforme, avec dégagement d'acide chlorhydrique et d'acide acétique, en un corps neutre, visqueux et non volatil. Le gaz ammoniac y est sans action. A froid, l'acide sulfurique le dissout sans altération; à chaud, il le décompose. Les acides nitrique et chlorhydrique n'y exercent pas d'action, même à chaud.

Il a été trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	14	65,671		
Hydrogène	24	9,352	Oxyde éthylique....	28,904
Oxygène..	4	24,977	Acide camphorique..	71,096

Poids atomique : 1601,44. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{10} H^{14} O^3$.

Dragonate éthylique, Ae $\bar{D}$r. Il a été découvert par *Cahours*, qui l'appelle *éther anisique*. Pour l'obtenir, on prépare une solution presque saturée à + 50° ou 60° d'acide dragonique (anisique) dans

de l'alcool anhydre, et on sature cette solution par du gaz acide chlorhydrique sec, au point qu'elle fume à l'air. Dans cette opération, il ne se produit pas encore d'éther dragonique, car par une addition d'eau on peut séparer l'acide dragonique intact; mais, par la distillation de la liqueur acide, il passe d'abord du chlorure éthylique, de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, puis un corps pesant oléagineux. Par le lavage à l'eau, on dépouille le produit distillé de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, puis de l'acide dragonique libre, par une solution de carbonate sodique. Après l'avoir de nouveau lavé à l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique fondu, et on le rectifie à part.

Le dragonate éthylique est un liquide d'une odeur d'anis et d'une saveur légèrement sucrée, brûlante. Mis dans l'eau, il tombe au fond, et bout entre + 250° et + 255°. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. On peut le conserver intact en vase clos, mais il s'acidifie au contact de l'air humide. Bouilli avec une lessive potassique, il donne de l'alcool et du dragonate potassique. L'ammoniaque le change lentement en un corps cristallin qui paraît être une dragonamide.

D'après l'analyse de *Cahours*, cet éther se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	20	66,709		
Hydrogène..	24	6,650	Oxyde éthylique..	20,553
Oxygène....	6	26,641	Acide dragonique.	79,447

Poids atomique : 2252,16. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{16} H^{14} O^5$.

Le *chlorodragonate éthylique*, $\dot{A}e + C^{16} H^{12} Cl^2 O^5$, et le *bromodragonate éthylique*, $\dot{A}e + C^{16} H^{12} Br^2 O^5$, ont été découverts par *Cahours*. On les prépare comme l'éther précédent, et ils se ressemblent parfaitement.

Le mode de préparation le plus facile consiste à traiter le dragonate éthylique par le chlore ou le brome anhydre : les produits cristallisent à mesure qu'ils se forment. On lave ensuite la matière cristallisée à l'eau, on la passe entre des doubles de papier brouillard, on la dissout dans l'alcool et on l'y fait cristalliser une couple de fois.

Ces deux éthers cristallisent en longues aiguilles incolores, lui-

santes, fusibles et sublimables. Ils sont insolubles dans l'eau, et solubles dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud. L'hydrate potassique s'unit à l'acide, et sépare l'oxyde éthylique changé en alcool.

Dragonitrate éthylique, $\dot{A}e\,\dddot{\bar{N}} + C^{16}H^{12}O^{4}$. On l'obtient comme les éthers précédents, en dissolvant l'acide dans de l'alcool chaud, saturant la solution par le gaz acide chlorhydrique et la chauffant. On l'obtient aussi en dissolvant le dragonate éthylique dans son poids d'acide nitrique concentré. La liqueur s'échauffe, et l'eau précipite, après le refroidissement, le dragonitrate éthylique sous forme de flocons jaunes, qu'on lave d'abord dans de l'eau pure, puis dans de l'eau ammoniaquée, pour enlever l'acide libre. On le traite de nouveau par l'eau, et on le fait cristalliser à deux ou trois reprises dans de l'alcool. Il cristallise en grandes tables incolores, brillantes; il fond entre + 98° et + 100°; il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique, plus à chaud qu'à froid, et cristallise par le refroidissement. On sépare le reste intact par l'eau. Les corps halogènes ne l'altèrent pas, et la potasse sépare l'oxyde éthylique à l'état d'alcool.

Naphthalate éthylique, $\dot{A}e + C^{8}H^{4}O^{2}$. On l'obtient comme le citrate éthylique. C'est un liquide oléagineux, qu'on n'a pas examiné davantage.

Nitranilate éthylique, $\dot{A}e\,\dddot{\bar{N}} + C^{14}H^{8}O^{4}$. On l'obtient, selon *Cahours*, en refroidissant le spirate éthylique par de la glace, et y ajoutant goutte à goutte de l'acide nitrique fumant, en agitant tout avec la précaution que la masse ne s'échauffe pas; car autrement elle se transformerait en acide nitropicrique. La liqueur acide, traitée par l'eau, donne l'anilonitrate éthylique à l'état d'un liquide huileux qui se solidifie au bout de quelques jours; il se solidifie sur-le-champ en le lavant à l'eau contenant un peu d'ammoniaque. On le fait d'abord bouillir avec l'eau, puis on le dissout dans l'alcool bouillant, où il cristallise en aiguilles jaunes soyeuses.

Cet éther donne, comme le spirate et le lécanorate éthyliques, des combinaisons avec 1 atome d'une base minérale, sans sépa-

ration d'oxyde éthylique. Ces combinaisons ou sels doubles n'ont pas été étudiés. La potasse en excès s'empare de l'acide, et change l'oxyde éthylique en alcool.

Par une digestion continue avec de l'ammoniaque caustique concentrée dans un flacon fermé, il se dissout, au bout de quelques semaines, en un liquide jaune qui, par l'évaporation, dépose aux parois un corps jaune; celui-ci se redissout dans la liqueur, tant qu'elle renferme de l'ammoniaque libre. Il se précipite sur-le-champ quand on sature l'ammoniaque par un acide. C'est une nitramide, où l'acide est uni à la copule de l'acide nitranilique. On peut l'appeler *anilnitramide*. Ce produit se dissout dans l'alcool, et se dépose en petits cristaux jaunes, brillants. On peut le sublimer jusqu'à un certain degré sans altération. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, mais il se dissout le mieux dans l'alcool et dans l'éther. Il est également soluble dans une faible lessive alcaline caustique, d'où les acides le précipitent intact. Bouilli avec une lessive concentrée, il développe de l'ammoniaque, et la potasse s'unit à l'acide nitranilique.

D'après l'analyse de *Cahours*, le nitranilate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	46,15
Hydrogène.....	12	3,29
Nitrogène	4	15,58
Oxygène.....	8	35,18

Poids atomique: 2276,88. Formule: $\ddot{N}H^2 + \dddot{N}C^{14}H^8O^4$.

Margarate éthylique (éther margarique, $\dot{A}e\,\overline{M}gr$. Il a été découvert par *Laurent*. D'après *Bromeis*, on l'obtient le mieux en dissolvant 1 partie d'acide margarique dans 4 à 5 parties d'alcool anhydre qu'on maintient au degré de chaleur nécessaire pour la dissolution, et on y fait arriver du gaz acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'éther margarique se précipite. Puis on le fait bouillir d'abord avec de l'eau, ensuite, pour enlever l'excès d'acide margarique, avec de l'alcool hydraté tiède. Cette séparation ne s'effectue pas aussi sûrement avec de l'eau potassiée, parce que le margarate

potassique ne se dissout pas dans l'eau, s'il renferme une certaine quantité de potasse en excès. Le produit ainsi obtenu contient encore de l'alcool, qu'on enlève en l'agitant avec de l'eau bouillante; puis il se solidifie par le refroidissement. En le dissolvant alors dans de l'alcool hydraté à + 40°, et refroidissant la solution lentement jusqu'à + 8° et au-dessous, on l'obtient en longs cristaux aciculaires, incolores, ayant presque l'éclat du diamant, et d'où l'on décante la liqueur à une température basse.

Exprimé et desséché à + 8°, l'éther margarique ressemble à la cholestérine. Il est insipide, inodore, et fond à + 21°,5 en une huile qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A une température plus élevée, on peut le distiller sans altération. On peut le considérer comme un corps gras, solide, où l'oxyde lipylique est remplacé par de l'oxyde éthylique; mais il est plus difficile à saponifier par la potasse que le margarate lipylique.

D'après l'analyse de *Bromeis*, le margarate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	38	76,555		
Hydrogène.	76	12,718	Oxyde éthylique...	12,414
Oxygène...	4	10,727	Acide margarique..	87,586

Poids atomique: 3728,80. Formule: $C^4H^{10}O + C^{34}H^{66}O^3$.

Bistéarate éthylique, $\dot{A}e^2\,\overline{S}tr + \dot{H}^2\,\overline{S}tr$. Il a été découvert par *Lassaigne*. C'était la première combinaison connue de l'oxyde éthylique avec un acide gras. Cet éther fut ensuite étudié par *Redtenbacher* et *Stenhouse*. *Lassaigne* le regarda comme un composé neutre, opinion qui n'est pas confirmée par les analyses. On le prépare comme le margarate éthylique. Lavé à l'eau et à l'alcool hydraté tiède, puis traité par l'eau bouillante, il offre l'aspect d'un corps gras solide, assez semblable à la cire; mais il est un peu cristallin, et plus fusible que celle-ci. Dans une solution alcoolique chaude incomplétement saturée, il cristallise en aiguilles fines, soyeuses. Si la solution est trop saturée, elle se prend en masse par le refroidissement. Il est insipide et inodore, et fond entre + 30 et + 31°. Il se décompose par la distillation; mais on n'a pas examiné s'il se produit dans ce cas du margarate éthylique.

Bouilli avec de l'hydrate potassique, il se saponifie avec dégagement d'alcool.

D'après les analyses de *Redtenbacher* et de *Stenhouse*, le bistéarate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	72	77,187	Oxyde éthylique...	6,606
Hydrogène.	144	12,823	Acide stéarique....	91,789
Oxygène...	7	9,990	Eau.....	1,605

Poids atomique: 7007,20. Formule: $C^4H^{10}O+H^2O+C^{68}H^{132}O^5$. On n'a pas essayé d'y remplacer l'eau par une base minérale, afin d'obtenir des sels doubles. Cette expérience, convenablement exécutée, a toute chance de réussir.

Oléate éthylique (éther oléique), $\dot{A}e\,\overline{O}l$. Découvert par *Laurent*, il a été ensuite plus complétement étudié par *Varrentrapp*. On l'obtient comme les éthers précédents, et il ne tarde pas à se déposer. En le lavant avec de l'eau, on le débarrasse de l'acide chlorhydrique, et avec l'alcool hydraté on enlève l'excès d'acide oléique. L'éther oléique ressemble tout à fait à une huile grasse; il a pour poids spécifique 0,871 à + 18°, et se décompose pendant la distillation; insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il est bon de faire observer que cet éther n'a été préparé encore qu'avec l'acide oléique impur. Probablement on l'obtiendrait avec l'acide oléique pur, en traitant l'oléate barytique cristallisé par l'alcool saturé de gaz acide chlorhydrique.

Laurent a recommandé d'employer cet éther pour graisser les mouvements d'horlogerie; mais dans ce cas il faut le mêler préalablement avec du margarate éthylique, pour en diminuer la fluidité. Cependant il n'est pas sûr que l'acide oléique y soit plus stable que dans l'oléate lipylique.

Élaïdate éthylique, $\dot{A}e\,\overline{E}l$. Il a été découvert par *Laurent*. On le prépare comme les éthers précédents. C'est un liquide oléagineux, inodore, légèrement jaunâtre, qu'on décolore par le chlorure calcique et la rectification. Il a pour poids spécifique 0,868 à + 18°, bout à + 370°, et distille sans altération. Tout à fait anhydre, il brûle comme une huile grasse. Il ne se dissout pas dans

l'eau, et exige 8 fois son volume d'alcool pour se dissoudre; il est miscible en toutes proportions avec l'éther. La potasse le saponifie difficilement dans l'eau : il faut pour cela une ébullition prolongée, tandis que la saponification s'effectue sur-le-champ dans l'alcool.

D'après les analyses concordantes de *Laurent* et de *Meyer*, l'oléate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	40	77,463		
Hydrogène.	76	12,226	Oxyde éthylique...	11,933
Oxygène...	4	10,311	Acide élaïdique....	88,067

Poids atomique, 3879,04. Formule, $C^4H^{10}O + C^{36}H^{66}O^3$. L'oléate barytique doit donner les mêmes résultats de composition : traité par un peu d'acide nitreux et d'alcool, il se change, au bout d'un petit nombre d'heures, en élaïdate éthylique.

Pyroléate éthylique (éther pyroléique), $\dot{A}e\ p\ \bar{O}l$. Il a été découvert et analysé par *Redtenbacher*. On le prépare comme le précédent. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, rappelant celle des melons; il est plus léger que l'eau, et se prend à — 9° en une masse cristalline. Son point d'ébullition est supérieur à + 100°, et il peut être distillé sans altération. Peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. La potasse caustique le décompose de la manière ordinaire.

Le pyroléate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	14	65,163		
Hydrogène.	26	10,053	Oxyde éthylique....	28,68
Oxygène...	4	24,784	Acide pyroléique....	71,32

Poids atomique, 1613,92. Formule, $C^4H^{10}O + C^{10}H^{16}O^3$.

Sitate éthylique, $\dot{A}e\ \bar{S}it$ (*éther œnanthique* de *Liebig* et *Pelouze*). On le prépare comme les éthers précédents, en employant l'acide sitique, l'alcool et l'acide chlorhydrique. On l'obtenait d'abord pendant la fabrication de l'eau-de-vie retirée tant du vin que du seigle; il était renfermé dans l'huile de *fusel*, qui passe la dernière

à la distillation de la liqueur fermentée, ainsi que dans le résidu de la rectification des premières portions de l'eau-de-vie faible. Il a été découvert par *Liebig* et *Pelouze* dans le vin. C'est cet éther qui produit l'odeur au moyen de laquelle on peut reconnaître s'il y a eu du vin dans une bouteille vide. Un mélange d'alcool et d'eau n'a pas cette odeur, mais il suffit d'une faible trace de cet éther pour la lui communiquer. On l'obtient en mêlant la lie du vin avec moitié de son volume d'eau et en distillant le mélange. Cette opération se fait sur une grande échelle en France, afin de tirer partie de la lie de vin. Par ce moyen on obtient un esprit de 0,96 de densité qu'on redistille, afin de l'amener à la densité de 0,917. Lorsque, vers la fin, le liquide qui passe a une densité de 0,96, il commence à se dégager une huile de mauvaise odeur qui rend laiteuse la liqueur contenue dans le récipient; cette huile, qu'on rassemble alors, est l'œnanthate éthylique. D'après des expériences faites en grand par *Deschamps*, on obtient une partie de cet éther en redistillant 10000 parties d'esprit brut de 0,96. On a calculé d'après cela que le vin n'en renferme pas plus de $\frac{1}{40000}$. L'éther séparé contient ordinairement de l'acide œnanthique libre et de l'œnanthate cuivrique, qui lui communique une couleur verte. On le débarrasse de ce dernier sel en l'agitant avec une solution de carbonate sodique, avec laquelle il forme une liqueur laiteuse qui reste trouble jusqu'à ce qu'on la chauffe; alors l'éther gagne la surface, et on peut le décanter. On le débarrasse ensuite de l'eau et de l'alcool, en le versant sur du chlorure calcique en morceaux assez grands pour faire déborder la liqueur. L'éther qu'on décante ensuite est pur.

C'est un liquide incolore, fluide, qui possède une odeur de vin excessivement forte, et une saveur âcre, désagréable. Son poids spécifique est 0,862; son point d'ébullition est entre + 225° et 230°. On peut le distiller sans altération. A la distillation avec de l'eau, il passe six grammes d'éther pour chaque livre d'eau. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et l'alcool. Les carbonates alcalins n'y exercent pas d'action, mais les alcalis caustiques le décomposent en alcool et en acide œnanthique. L'ammoniaque fait ici une exception, car elle n'agit sur lui ni à l'état liquide ni à l'état gazeux.

D'après *Liebig* et *Pelouze*, le sitate éthylique est composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	18	72,046		
Hydrogène.	36	11,969	Oxyde éthylique...	24,663
Oxygène...	3	15,985	Acide sitique.....	75,337

Poids atomique, 1876,80. Formule, $C^4H^{10}O + C^{14}H^{26}O^2$. La densité de sa vapeur a été trouvée par *Liebig* et *Pelouze* = 10,508. D'après le calcul, elle est 10,3348, en admettant que 2 volumes, = 1 atome, d'acide sitique se combinent avec 2 volumes d'oxyde éthylique.

Woehler observa que les coings (fruits du *pyrus cydonia*, L.) ont une odeur qui rappelle singulièrement celle du sitate éthylique. Cette odeur réside dans l'enveloppe. *Woehler* distilla l'enveloppe de ces fruits, et il obtint une goutte d'une huile odorante, nageant sur le produit de la distillation. Il la traita par l'hydrate potassique, et la soumit à la distillation. Pendant cette opération, une petite partie de l'huile se volatilisa, et la liqueur alcaline restée dans la cornue donna par l'acide chlorhydrique un acide gras, qui avait les propriétés de l'acide sitique, autant que la petite quantité permit de le constater.

Aboléate éthylique, Ae $\overline{A}$bo (œnanthylate éthylique de *Tilley*). Il a été découvert par *Tilley*. On l'obtient comme le précédent. *Tilley* satura exactement la liqueur alcoolique par du carbonate calcique, et la soumit à la distillation : en traitant le produit distillé par l'eau, il précipita l'éther aboléique ; il le lava à l'eau pour le débarrasser de l'alcool, et le déshydrata sur du chlorure calcique.

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur particulière et d'une saveur brûlante. Entouré d'un mélange réfrigérant, il cristallise. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Tilley*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	18	68,401		
Hydrogène..	36	11,364	Oxyde éthylique..	23,416
Oxygène....	4	20,235	Acide aboléique...	76,584

Poids atomique : 1976,80. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{14} H^{26} O^3$.

Adipate éthylique, Ȧe $\overline{A}$d. Il a été découvert et décrit par *Malaguti*. On le prépare comme le précédent. C'est un liquide oléagineux, doué d'une odeur de pommes et d'une saveur amère, presque âcre. Son poids spécifique est 1,001 à + 20°,5. Le point d'ébullition + 230°. L'hydrate potassique le décompose en acide adipique et en alcool. Il absorbe le gaz chlore, développe de l'acide chlorhydrique, et s'épaissit comme la térébenthine. D'après l'analyse de *Malaguti*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	10	59,453		
Hydrogène..	18	8,889	Oxyde éthylique..	35,634
Oxygène....	4	31,658	Acide adipique...	63,366

Poids atomique : 1263,52. Formule : $C^4 H^{10} O + C^6 H^8 O^3$.

Capronate éthylique, Ȧe $\overline{C}$po. Il a été découvert et décrit par *Lerch*. *Fehling* l'a aussi étudié. On l'obtient en chauffant doucement 1 partie d'acide capronique et 1 partie d'alcool anhydre avec $\frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique concentré. En y ajoutant ensuite de l'eau, on sépare l'éther capronique, qu'on lave bien, et qu'on dessèche sur du chlorure calcique. Il a une odeur et une saveur de beurre ; cependant son odeur est un peu moins agréable que celle du beurre. Il a pour poids spécifique 0,882 à + 18° ; il bout, selon *Lerch*, à + 120°, et, d'après les dernières expériences de *Fehling*, à + 162°. Suivant les analyses des deux chimistes, le capronate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	16	66,714		
Hydrogène..	32	11,083	Oxyde éthylique...	25,69
Oxygène....	4	22,203	Acide capronique...	74,31

Poids atomique : 1801,60. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{12} H^{22} O^3$.

La densité de sa vapeur fut trouvée par *Fehling* = 4,965. D'après le calcul, elle est = 4,978, en admettant que 2 volumes, = 1 atome, d'acide capronique se sont combinés, sans condensation, avec 2 volumes de gaz oxyde éthylique, pour former 4 volumes de capronate éthylique. Il est isomère avec l'acide capranique hydraté.

Capranate éthylique, Ae $\overline{C}$pra. Il a découvert par *Fehling*. On l'obtient comme le précédent; il est même plus facile à préparer que le butyrate éthylique, car à peine y a-t-on ajouté un peu d'acide sulfurique, que la liqueur commence à se troubler par l'éther. On le lave et on le dessèche comme le précédent. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur d'ananas. Son poids spécifique est 0,8738 à + 15°; son point d'ébullition, à + 214°. Il est peu soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	20	69,814		
Hydrogène.	40	11,598	Oxyde éthylique..	21,509
Oxygène...	4	18,588	Acide capranique..	78,491

Poids atomique : 2152,00. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{16} H^{30} O^3$.

La densité de sa vapeur fut trouvée par *Fehling* = 5,937. D'après le calcul, elle est = 5,9458, en admettant que 2 volumes, = 1 atome, d'acide capranique se sont combinés, sans condensation, avec 2 volumes de gaz oxyde éthylique, pour former 4 volumes de capranate éthylique.

Ricinélaïdate éthylique (éther palmitique). D'après *Playfair*, on l'obtient comme les éthers à acides gras en général; on le purifie aussi de même. A la température ordinaire de l'été, c'est un liquide oléagineux; il cristallise à + 16°. Il est peu soluble dans l'alcool froid, tandis qu'il se dissout très-facilement dans l'alcool chaud, et y cristallise au-dessous de + 16°. D'après l'analyse de *Playfair*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	38	72,889		
Hydrogène.	74	11,790	Oxyde éthylique....	11,82
Oxygène...	6	15,321	Acide ricinéloïdique.	88,18

Poids atomique : 3916,32. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{34} H^{64} O^5$.

Béhénate éthylique, Ae $\overline{B}$hn. Il a été décrit par *Mulder* et *Völker*. On l'obtient comme le précédent. Il commence à cristal-

liser avant que l'alcool soit saturé de gaz acide chlorhydrique. On sépare le reste en traitant la liqueur par l'eau. On le lave ensuite à l'eau, et on le cristallise dans l'alcool. Il fond entre + 48° et + 49°. Il se saponifie facilement par l'ébullition. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	46	78,01		
Hydrogène..	92	12,96	Oxyde éthylique...	10,445
Oxygène....	4	9,03	Acide béhénique...	89,555

Poids atomique : 4429,60. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{42} H^{82} O^3$.

Benate éthylique, Ȧe B̄n. Il a été préparé par *Walter*, comme le précédent. Il se dépose sous forme d'une masse de cristaux irréguliers. Il est si fusible, qu'on ne peut pas l'exprimer à la main entre des doubles de papier brouillard. D'après l'analyse de *Walter*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	34	75,60		
Hydrogène..	68	12,56	Oxyde éthylique..	13,70
Oxygène....	4	11,84	Acide benique....	86,30

Poids atomique : 3378,40. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{10} H^{58} O^3$.

Palmistéarate éthylique, Ȧe P̄lst. Il a été préparé et analysé par *Frémy*. On le prépare comme les éthers précédents. A la température moyenne de l'air, il est solide, et on peut l'obtenir cristallisé dans l'alcool sous formes de beaux prismes. Il a une faible odeur éthérée, fond à + 21°, et se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	36	76,101		
Hydrogène.	72	12,643	Oxyde éthylique....	12,966
Oxygène...	4	11,256	Acide palmistéarique.	87,034

Poids atomique : 3553,60. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{32} H^{62} O^3$.

Schwarz, qui a également préparé et analysé cet éther, y a trouvé 75,31 pour cent de carbone, et 12,53 d'hydrogène, d'où il calcula la composition du bipalmistéarate éthylique = $\dot{A}e\ \overline{P}lst + \dot{H}\ \overline{P}lst$. Il donne des sels doubles avec les bases.

Palmitanate éthylique, $\dot{A}e\ \overline{P}lt$. Il a été obtenu par *Schwarz*. On le prépare comme les éthers précédents. Il ne tarde pas à se séparer, dans la liqueur, sous forme de gouttes. La partie encore dissoute, on la précipite par l'eau. Après le lavage à l'eau, il se prend en une masse cristalline qui peut être distillée sans altération. Il se dissout dans l'alcool beaucoup plus à chaud qu'à froid, et y cristallise, par le refroidissement, en lamelles brillantes. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	35	75,857		
Hydrogène.	70	12,602	Oxyde éthylique...	13,349
Oxygène...	4	11,541	Acide palmitanique.	86,651

Poids atomique : 3466,0. Formule : $C^4\ H^{10}\ O + C^{31}\ H^{60}\ O^3$.

Coccostéarate éthylique, $\dot{A}e\ \overline{C}ost$. Il a été obtenu par *Bromeis*. On le prépare très-facilement, comme les éthers précédents : il vient se ramasser à la surface de la liqueur. C'est un liquide oléagineux, limpide, doué d'une odeur de pommes. D'après l'analyse de *Bromeis*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	31	74,744		
Hydrogène.	62	12,418	Oxyde éthylique....	14,857
Oxygène...	4	12,838	Acide coccostéarique	85,143

Poids atomique : 3115,60. Formule : $C^4\ H^{10}\ O + C^{27}\ H^{52}\ O^3$.
D'après *Saint-Evre*, sa composition est :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	26	72,943
Hydrogène..	52	22,118
Oxygène..	4	14,939

Poids atomique : 2677,60. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{28} H^{54} O^3$.

Bimyristéarate éthylique, $\dot{A}e \overline{M}st + \dot{H} \overline{M}st$. Il a été découvert et analysé par *Playfair*. On le prépare comme les éthers précédents.

C'est un liquide clair, incolore, quelquefois un peu jaunâtre, huileux, d'un poids spécifique de 0,864. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout difficilement tant dans l'alcool que dans l'éther, plus à chaud qu'à froid. Il se saponifie par l'ébullition avec la potasse, même en dissolution dans l'alcool. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	60	74,425	Oxyde éthylique...	7,644
Hydrogène.	120	12,365	Acide myristéarique.	90,499
Oxygène...	8	13,210	Eau	1,857

Poids atomique : 6056,0. Formule : $(C^4 H^{10} O + C^{28} H^{54} O^3) + (\dot{H} + C^{28} H^{54} O^3)$. L'eau peut y être remplacée par des bases. *Playfair* remarqua aussi qu'on le dissout abondamment dans une solution de carbonate potassique; mais il n'essaya pas d'étudier le myristéarate éthylo-potassique qui se produit dans cette circonstance.

Cocculostéarate éthylique, $\dot{A}e \overline{C}lst$. Il a été préparé et examiné par *Francis*. On l'obtient comme les précédents. Il se dépose dans la liqueur, coloré en jaune ou brunâtre. A la température ordinaire, il est solide et cassant, inodore; à une douce chaleur, il devient légèrement odorant, il fond sur la langue, et a une saveur de beurre. Il fond à + 32°. Il se décompose partiellement par la distillation. L'hydrate potassique le saponifie facilement, et il supporte l'ébullition avec le carbonate potassique. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	39	76,766		
Hydrogène.	78	12,753	Oxyde éthylique.....	12,129
Oxygène...	4	10,481	Acide cocculostéarique	87,871

Poids atomique : 3816,40. Formule : $C^4 H^{10} O + C^{35} H^{64} O^3$.

L'*acrolate éthylique* n'a pu être obtenu avec certitude. Dans les expériences que fit *Redtenbacher* pour préparer cet éther comme l'acétate éthylique, il obtint un produit qui avait les propriétés et la composition du formate éthylique. Desséché sur du chlorure calcique fondu, ce produit absorba de l'eau, devint translucide et cristallin; mais, au bout de quelque temps, il tomba en une poudre restant en suspension dans l'éther, qui avait la composition de l'acétate éthylique.

Oxyde éthylo-potassique, $\dot{K}\,\bar{A}e$. Selon *Liebig*, le potassium et le sodium s'oxydent dans l'alcool anhydre à + 50°, avec un vif dégagement de gaz hydrogène pur. Chaque atome de potassium, en s'oxydant, enlève à l'alcool les éléments de 1 atome d'eau; il reste de l'oxyde éthylique, qui s'unit à la potasse anhydre. Cette réaction s'effectue de telle manière que 1 atome de potassium donne, avec 1 atome d'alcool, 2 atomes de gaz hydrogène et 1 atome d'oxyde éthylo-potassique. Ce nouveau composé se dissout dans l'alcool jusqu'à saturation, et finit par s'y déposer en gros cristaux transparents (l'oxyde éthylo-sodique cristallise en grandes lames); et, par le refroidissement, toute la liqueur se prend en une masse cristalline. Ces cristaux peuvent être desséchés dans le vide sur de l'acide sulfurique, et conservés à l'abri de l'humidité et de l'acide carbonique. Ils supportent + 80° sans se décomposer. On n'a pas dit comment ils se comportent à une température plus élevée. Par l'eau, ils se changent en hydrate potassique et en alcool, qu'on peut éliminer par la distillation. Dans cette réaction, on n'obtient que de l'hydrate potassique et de l'alcool. On n'a pas examiné comment l'oxyde éthylo-potassique se comporte avec le gaz acide carbonique sec. On pourrait croire qu'il y a formation de carbonate éthylo-potassique. Ce composé est le premier exemple connu de la production de l'oxyde éthylique par voie d'affinité chimique.

ÉTHYL.

En ôtant à l'oxyde éthylique l'atome d'oxygène, il reste $C^4 H^{10}$, radical composé que nous appelons *éthyl*. Cette manière de voir

est d'autant plus fondée que l'oxygène de l'oxyde éthylique peut s'échanger contre du soufre, du sélénium, du tellure, et contre les corps halogènes. Le sulfure éthylique a les propriétés d'une sulfobase, et peut se combiner avec des sulfides; mais il peut aussi se combiner avec des sulfobases, et les combinaisons de l'éthyl avec les corps halogènes sont, sous tous les rapports, aux combinaisons de l'oxyde éthylique avec les oxacides, ce que les sels haloïdes sont aux sels amphotères. Il est donc évident que le radical composé $C^4 H^{10}$ joue, comme le formyl $C^2 H^2$, le rôle d'un radical positif simple.

Loevig a essayé de séparer l'éthyl du chlorure éthylique à l'aide du potassium. Il prétend qu'en versant, dans un petit appareil distillatoire convenable, du chlorure éthylique anhydre sur du potassium métallique, celui-ci s'unit au chlore, et il passe à la distillation du chlorure éthylique. Le potassium se recouvre d'une croûte blanche que l'on brise pour mettre le métal à sec; puis on y verse de nouveau du chlorure éthylique, et le même phénomène se reproduit. On répète cette opération jusqu'à ce que tout le potassium se soit ainsi transformé en un corps blanc, d'où l'on sépare l'excès de chlorure éthylique par la distillation. Ce corps est un mélange ou une combinaison de chlorure et d'éthylure potassique. Soumis à la distillation sèche, il se charbonne et donne des gaz combustibles; la masse charbonneuse qui reste s'enflamme au contact de l'air. Par l'analyse, il donna, en centièmes, 82,633 de carbone et 17,367 d'hydrogène, ce qui correspond très-bien à la formule $C^4 H^{10}$. Mais le produit ainsi analysé par voie de combustion renferme de l'éthylure potassique, et se dissout dans l'eau avec un violent dégagement d'hydrogène. Ce potassium fixe de l'acide carbonique quand il s'oxyde en combinaison avec du charbon, circonstance dont *Loewig* n'a pas tenu compte. Cette analyse ne prouve donc pas que le corps compris dans la masse saline a la composition de l'éthyl. La liqueur alcaline contenait, outre la potasse et le chlorure potassique, un corps qu'on enleva par l'agitation avec l'éther, et qui, après l'évaporation dans le vide, resta à l'état d'une huile qui se volatilisa en peu de temps. Ce corps a une odeur particulière et une saveur âcre, savonneuse. On ne l'a pas examiné davantage. Une expérience aussi incomplète a besoin d'être répétée, afin d'en tirer des conclusions. En attendant, nous considérerons l'éthyl comme encore inconnu à l'état isolé.

L'éthyl proprement dit devrait avoir pour composition :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone..	4	82,804
Hydrogène.	10	17,196

Poids atomique : 362,88. Formule : $C^4 H^{10} = Aé$. En admettant que ces 14 volumes élémentaires sont condensés en 1 volume, on a pour la densité du gaz d'éthyl = 4,4,0096. S'ils se sont condensés en 2 volumes, on aura 2,00498. Ce dernier cas paraît le plus probable, car il semble se déduire de la densité des vapeurs des combinaisons de l'éthyl avec les corps halogènes. L'oxyde éthylique se compose alors, comme la vapeur d'eau, de 2 volumes de radical et de 1 volume d'oxygène, le tout condensé en 2 volumes.

Sulfure éthylique, Ae (éther sulfhydrique). Il a été découvert par *Doebereiner*, mais étudié plus particulièrement par *Loewig* et *Regnault*. Il y a plusieurs manières de l'obtenir. On mêle de l'alcool anhydre avec de l'acide chlorhydrique, et on fait dissoudre du sulfure ferrique dans le mélange. Le métal s'oxyde aux dépens de l'alcool, et le soufre se combine en partie avec l'hydrogène et en partie avec l'éthyle formé. La première combinaison se dégage à l'état de gaz, l'autre reste dans la liqueur, d'où on la précipite par l'eau. On peut aussi l'obtenir en rectifiant à plusieurs reprises des éthers composés sur du sulfure potassique ou barytique. Mais la manière la plus facile de l'obtenir à l'état pur consiste à chauffer du sulfate éthylique et de potasse dans un appareil distillatoire avec du sulfure potassique, K S, ou du sulfate barytique, Ba S. Par ce moyen, l'oxyde éthylique échange son oxygène contre le soufre du sulfure métallique. Il faut éviter la présence de l'eau, parce que celle-ci se décomposerait de préférence, et donnerait lieu à un dégagement de gaz hydrogène sulfuré.

Regnault le prépare en partageant en deux une solution alcoolique d'hydrate potassique, saturant l'une des parties complément par du sulfide hydrique, et la mêlant à l'autre. On introduit ensuite la liqueur dans une cornue tubulée, et on y fait passer du chlorure éthylique en vapeur jusqu'à condensation ; après quoi

on chauffe la liqueur. Il se produit d'abord du chlorure potassique, qui se précipite pendant qu'il passe du sulfure éthylique avec l'alcool. Cependant il serait peut-être plus simple de mêler la solution alcoolique du sulfure potassique avec du sulfate éthylo-potassique facile à préparer, et de soumettre le mélange à la distillation. Ce dernier sel est soluble dans l'alcool, et se décompose sur-le-champ.

Le produit de la distillation est lavé avec de l'eau et rectifié sur du chlorure calcique. Le sulfure éthylique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur d'*assa fœtida* très-pénétrante et très-désagréable, mais en même temps un peu éthérée. Sa saveur est douceâtre. Son poids spécifique est 0,825 à +20°, et son point d'ébullition à + 75°; et il peut être distillé sans altération. Il ne réagit pas sur les couleurs végétales, est peu soluble dans l'eau, à laquelle, toutefois, il communique sa saveur et son odeur; il se mêle en toutes proportions avec l'alcool et l'éther, ne s'altère pas à l'air, est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue, en dégageant l'odeur de l'acide sulfureux, et n'est pas décomposé par une solution d'hydrate potassique, même à l'ébullition. Mais lorsqu'on le distille sur de l'hydrate potassique sec, il se décompose en partie, et il se dégage de l'alcool avec la partie non décomposée, tandis qu'il se forme du sulfure potassique dans l'hydrate. Il n'agit pas sur l'oxyde mercurique; mais, dans une solution d'acétate plombique, il donne un précipité jaune. Lorsqu'on le mêle avec une solution alcoolique de quinque-sulfure potassique ordinaire, KS^5, il se forme un précipité blanc, qui est probablement du soufre.

Le sulfure éthylique contient :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	53,311
Hydrogène.	10	11,071
Soufre.	1	35,018

Poids atomique : 563,63. Formule : $C^4 H^{10} S$. La densité de sa vapeur a été trouvée par *Regnault*, 3,10. D'après le calcul, elle est 3,07651, en admettant que 2 volumes de gaz éthylique et 1 volume de vapeur de soufre se sont condensés en 2 volumes.

L'éthyl se combine avec le soufre encore en d'autres proportions sur lesquelles nous reviendrons. Ces combinaisons ne s'obtien-

nent pas directement, et on dirait qu'il y a deux modifications isomériques : l'une, indifférente comme l'éther ; l'autre, susceptible de former des combinaisons, d'où elle est séparée à l'état indifférent. On peut, comme je ferai voir, combiner le sulfure éthylique avec le sulfide hydrique ; et lorsque la combinaison arrive en contact avec un oxyde basique, celui-ci se réduit au moyen de l'hydrogène sulfuré, et le sulfure métallique se combine avec le sulfure éthylique. Ces combinaisons ont été découvertes par *Zeise*. En distillant du sulfhydrate potassique avec du sulfate éthylo-potassique, il obtint par double décomposition du sulfate potassique et du sulfhydrate de sulfure éthylique. Mais comme à cette époque la doctrine des éthers n'était pas encore aussi complète que maintenant, *Zeise* se représenta la nature du produit obtenu d'une autre manière que celle qui vient d'être indiquée. Il le considéra comme un hydracide ayant pour radical le composé $C^4 H^{10} S^2$, et par conséquent pour formule $(C^4 H^{10} S^2) + 2H$. Il donna à cet acide le nom de *mercaptan* (de *mercurium captans*, à cause de l'énergie avec laquelle il agit sur l'oxyde mercurique). Il admit que les deux atomes d'hydrogène s'échangent contre des métaux, et désigna le corps combiné avec les métaux, c'est-à-dire le radical du prétendu hydracide, sous le nom de *mercaptum* (de *mercurio aptum*), tandis qu'il nomma *mercaptides* les combinaisons dont il s'agit. Cette théorie explique parfaitement le phénomène, mais il est certainement plus simple et plus conforme aux idées développées précédemment, de considérer le mercaptan comme une combinaison de sulfide hydrique et de sulfure éthylique, et les combinaisons qu'il produit comme formées de sulfures métalliques et de sulfure éthylique.

Sulfhydrate de sulfure éthylique, $\dot{A}e\ \dot{H}$ (*mercaptan*). Suivant *Zeise*, on l'obtient de la manière suivante : On distille au bain-marie une solution concentrée de 100 parties en poids de sulfate d'oxyde éthylique et de chaux broyé et cristallisé, avec 565 parties d'une solution de sulfhydrate barytique contenant assez de sel pour fournir 15,5 pour cent de son poids de sulfate barytique (1). La solution de sulfhydrate s'obtient en faisant passer un courant

(1) Cette solution s'obtient en faisant arriver du gaz sulfide hydrique dans un mélange d'hydrate barytique et d'eau.

de gaz sulfide hydrique dans un mélange d'hydrate barytique et d'eau. Il faut avoir soin de refroidir le récipient. La masse écume beaucoup, ce qui exige que l'opération se fasse dans un vaisseau de grande dimension et avec précaution. Après cinq heures environ, on obtient, de 100 grammes de sel, 0,82 pouce cube décimal d'une liqueur incolore, éthérée, qu'on retire. En continuant la distillation, on obtient encore de ce liquide mêlé d'eau. Ce produit, qui a 0,845 de poids spécifique, n'est pas encore pur; il renferme un excès de sulfide hydrique, de l'alcool et de l'eau, dont on le débarrasse en le soumettant à une nouvelle distillation sur de l'oxyde mercurique. Le mercaptan est tellement avide d'oxyde mercurique, que ce corps le transforme presque instantanément, et avec un vif dégagement de chaleur, en une masse blanche, cristalline, d'un éclat de graisse. Cette réaction exige qu'on ait soin de ne pas perdre les parties volatilisées par la chaleur qui se dégage. A cet effet, on met l'oxyde mercurique dans une cornue tubulée, munie de son récipient; on refroidit l'un et l'autre artificiellement, et on verse peu à peu le sulfhydrate de sulfure éthylique par un tube de sûreté servant d'entonnoir. Après avoir versé environ 3 à 4 parties de sulfhydrate sur une partie d'oxyde, on retire la cornue de la glace, on agite le tout et on chauffe doucement, sans retirer le récipient de la glace. Par ce moyen, on favorise la combinaison de l'oxyde encore libre avec le sulfhydrate. On chauffe à la fin la masse jusqu'à la fusion, qui s'opère à + 40°, et détermine une nouvelle combinaison avec violence. On élimine ce qui reste de substances volatiles en chauffant jusqu'à +114°, après quoi on décante avec précaution la partie fondue et claire de dessus le sulfure mercurique qui s'est formé. Après le refroidissement et la coagulation de la masse, on la réduit en poudre et on la lave avec de l'alcool, jusqu'à ce que l'eau cesse de rendre laiteux l'alcool employé à ce lavage, et y détermine un léger précipité cristallin. Le précipité laiteux est dû à la séparation d'un sulfure étranger qui était dissous, et qui, en se déposant, forme un corps oléagineux. Le précipité cristallin est le sel lui-même, dont l'alcool a dissous une petite quantité. La masse lavée est refondue à 100° pour la débarrasser de l'alcool; après quoi on la pulvérise, on mêle la poudre avec du quartz pulvérisé, afin d'atteindre un plus grand état de division; on met le mélange dans un tube de verre, et on fait passer à travers ce tube

un courant de gaz hydrogène sulfuré. On chauffe le tube au bain-marie jusqu'à + 60°, et on dirige les produits volatils dans un flacon entouré de glace et de sel marin, et muni d'un tube étroit pour le dégagement de l'hydrogène sulfuré en excès. On change de flacon pour savoir si la décomposition est achevée. Le bain-marie ne doit pas atteindre la température de + 85°, sans quoi le sel de mercure entrerait en fusion et serait plus difficile à décomposer. Le sulfhydrate de sulfure éthylique est alors pur; cependant il renferme encore une petite quantité de sulfide hydrique, dont on le débarrasse en l'agitant avec de petites quantités du sel broyé fin, et en distillant ensuite la masse à une chaleur très-douce, environ à + 58°, afin qu'elle n'entre pas en ébullition.

Liebig indique le procédé suivant, qui fournit un produit plus abondant : On distille au bain-marie une solution concentrée de sulfate d'oxyde éthylique et de chaux, d'un poids spécifique de 1,28, mélangée avec un volume égal au sien d'une solution de potasse de même densité, et saturée préalablement avec du sulfide hydrique. Il faut refroidir le récipient. Le produit qui passe renferme un excès d'acide sulfhydrique, d'alcool et d'eau, qu'on enlève en rectifiant le mélange sur du sulfure de mercure et d'éthyle, et le faisant digérer avec du chlorure calcique. Celui-ci a pour objet de retenir l'eau.

Selon *Woehler*, le produit brut s'obtient plus facilement par la méthode suivante : On sature par la potasse le mélange d'alcool et d'acide sulfurique, tel qu'on le prépare pour se procurer les sulfates d'oxyde éthylique; on sépare la liqueur du sulfate potassique précipité par la décantation, on la mêle avec un excès de lessive de potasse, on la sature par le gaz sulfide hydrique, et on la soumet ensuite à la distillation.

Le sulfhydrate de sulfure éthylique pur est un liquide incolore, éthéré, d'une odeur et d'une saveur d'oignon, qui ne réfracte pas la lumière comme le sulfide carbonique, dont le poids spécifique est de 0,842, + à 15°, suivant *Zeise*, et de 0,835, à +21°, suivant *Liebig*, et qui, à l'état libre comme à l'état dissous, ne réagit ni à la manière des acides, ni à la manière des alcalis. Il est très-inflammable, et brûle avec une flamme bleue. Il ne se fige pas à — 22°; sous la pression ordinaire, il entre en ébullition entre +62° et 63°, suivant *Zeise;* cependant *Liebig* a trouvé que ce liquide entre en ébullition à +36°,2, ce qui porte à croire que *Zeise*

a commis un *lapsus calami*. *Liebig* a trouvé que lorsqu'on suspend une goutte de ce liquide à l'extrémité d'un tube de verre, et qu'on agite vivement ce tube dans l'air, le froid produit par l'évaporation d'une partie de la goutte fait congeler l'autre partie en une masse feuilletée, un peu visqueuse, qui se liquéfie ensuite, et se volatilise complétement. Il est un peu soluble dans l'eau; 25 grammes d'eau à 17° en dissolvent 7 gouttes, et en prennent l'odeur et la saveur. L'alcool le dissout; l'eau en précipite une partie. Il se mêle en toutes proportions avec l'alcool anhydre et avec l'éther. Il dissout le soufre et le phosphore avec lenteur, mais en assez grande quantité; il se comporte de la même manière avec l'iode, qui le colore en brun. En agitant la combinaison iodée avec de l'eau, on fait disparaître la couleur, et on détermine la séparation d'une liqueur éthérée d'un volume moindre que celui de la combinaison employée.

Selon *Loewig* et *Weidmann*, le sulfhydrate éthylique absorbe le gaz oxyde nitrique, en devenant rouge de sang. Saturé de ce gaz, il le laisse échapper à l'air, en donnant des vapeurs rouges d'acide nitreux. Le gaz finit par se dégager complétement, surtout à la lumière du soleil.

Le potassium et le sodium le décomposent : le métal se combine avec le soufre du sulfide hydrique, dont l'hydrogène se dégage à l'état de gaz; et le sulfure métallique formé s'unit au sulfure éthylique pour produire un sel incolore. Par contre, il n'est pas décomposé par la potasse, la soude, ou les oxybases, qui n'exercent pas d'action sur le sulfide hydrique. Mais les bases que ce réactif transforme en sulfures métalliques produisent avec le mercaptan des combinaisons, dans lesquelles l'hydrogène du sulfide hydrique est remplacé par le métal de l'oxybase. Ces combinaisons se forment également lorsqu'on fait agir le mercaptan sur les sels des oxybases dont il s'agit.

Le sulfhydrate éthylique se compose, d'après *Zeise*, de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	4	38,679		
Hydrogène..	12	9,639	Sulfure éthylique..	72,552
Soufre.....	2	51,682	Sulfide hydrique...	27,448

Poids atomique : 776,86. Formule : $C^4 H^{10} S + H^2 S$. La den-

sité de sa vapeur fut trouvée par *Bunsen* = 2,11. D'après le calcul, elle est 2,1278, en admettant que 2 volumes de gaz sulfure éthylique s'unissent, sans condensation, à 2 volumes de gaz sulfide hydrique pour former 4 volumes.

De même que les sulfosels en général, les combinaisons du sulfure éthylique avec les sulfures métalliques sont, ou incolores, ou jaunes. Elles ont une tendance particulière à former des sels doubles, et c'est là la raison pour laquelle le sulfure potassique, KS, ne les décompose qu'à moitié; après quoi le sulfosel potassique formé reste en combinaison avec le résidu. Cette précipitation d'une sulfobase par une autre a donné lieu, pour la première fois, à une théorie plus exacte sur la nature de ces combinaisons. Dans la distillation sèche, elles se décomposent, et fournissent du sulfure éthylique, du sulfide hydrique, et la sulfobase inorganique reste avec du charbon; toutefois, les produits varient avec les différents degrés d'affinité des diverses sulfobases. La présence de l'eau change les produits de la distillation.

Sulfure double d'éthyle et de potassium, $\dot{K}\,\dot{A}e$. On l'obtient en faisant réagir le métal sur du sulfhydrate éthylique pur, et en séparant l'excès de ce dernier par la distillation. C'est une masse blanche, grenue, sans éclat, qui, à l'état sec, peut être chauffée jusqu'à + 100° sans se décomposer. A une température plus élevée, il entre en fusion, noircit, et laisse un mélange de sulfure potassique et de charbon. L'eau le dissout rapidement et en abondance; l'alcool le dissout moins facilement. L'une et l'autre solution réagissent à la manière des alcalis. La solution alcoolique supporte la chaleur de l'ébullition sans que le sel se décompose; la solution aqueuse s'altère au contraire facilement. Tant que la liqueur précipite encore les sels plombiques en jaune, elle renferme du sulfure double d'éthyle et de potassium; mais ensuite elle précipite les sels plombiques en blanc, et le chlorure mercurique en rouge brique. On ne connaît pas encore ce qu'elle renferme alors. Les acides, même étendus, agissent vivement et avec effervescence, lorsqu'on les verse sur le sel double sec. La solution est claire et ne dépose point de sulfhydrate éthylique, de sorte qu'il y a ici également décomposition.

Sulfure double d'éthyle et de sodium, $\dot{N}a\,\dot{A}e$. Il se comporte comme le sel précédent. — On ne connaît pas d'autres sels à radical alcalin.

Sulfure double d'éthyle et de plomb, $\dot{P}b\ \dot{A}e$. On l'obtient en ajoutant peu à peu une solution alcoolique d'acétate plombique à une solution de sulfhydrate éthylique dans l'alcool. Le précipité est jaune, un peu cristallin. Lorsqu'on ajoute un excès de solution plombique, le précipité se redissout; et lorsqu'on en met assez pour que le précipité se redissolve presque complétement, il se sépare, après quelques instants, des aiguilles et des paillettes jaune citron, assez grandes et très-éclatantes, qui sont peut-être un sel double. Prises sur du papier, elles s'affaissent en une masse d'un éclat soyeux. Le sel plombique entre en fusion, et noircit à une douce chaleur. Il n'est pas décomposé par une lessive potassique. On ne saurait le produire avec le nitrate plombique; il faut employer pour cela le carbonate, qui, par ce moyen, se transforme en une masse jaune.

Sulfure double d'éthyle et de cuivre, $\dot{C}u\ \dot{A}e$. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à arroser de l'oxyde cuivrique en poudre fine avec du sulfhydrate éthylique; après 24 heures, on obtient une masse molle, presque incolore, d'où l'on expulse le sulfhydrate éthylique en excès par la chaleur. Il se produit aussi lorsqu'on mêle le sel potassique dissous avec une solution de vitriol de cuivre; mais un excès de ce dernier sel le fait jaunir. Une solution alcoolique d'acétate cuivrique donne un précipité blanc, gélatineux, dans une solution alcoolique de sulfhydrate éthylique. Ce sel est blanc, avec une légère teinte de jaune, se dissout en petite quantité dans l'esprit-de-vin, n'est pas décomposé par une lessive de potasse bouillante, forme une solution incolore avec l'acide chlorhydrique, et supporte une chaleur assez forte sans se décomposer. Dans la flamme d'une bougie, il brûle en produisant une couleur vert bleu.

Sulfure d'éthyle et de mercure, $\dot{H}g\ \dot{A}e$. Sa préparation a été indiquée plus haut. On l'obtient aussi en faisant digérer une solution de sulfhydrate éthylique dans l'alcool avec de l'oxyde mercurique. Après la fusion et la congélation, il a une texture cristalline distincte, et peut être regardé comme incolore. Inaltérable à l'air et à la lumière, il est inodore ou peu odorant, mou, d'apparence grasse, et analogue au blanc de baleine; il donne par le frottement une odeur particulière, qui ne ressemble pas à celle du sulfhydrate éthylique. Il entre en fusion entre +85° et 87°, coule comme une huile grasse et

inflammable à l'air libre. A + 125°, il commence à se décomposer, avec dégagement d'une vapeur qui attaque les yeux et développe une odeur piquante. A + 130°, il passe un produit incolore, plus pesant que l'eau et inflammable, mais qui donne de l'acide sulfureux par la combustion. Lorsqu'on emploie une chaleur suffisante, il ne reste presque rien dans la cornue, et il se réduit une grande quantité de mercure. Il ne se développe point de gaz. — Le sel est peu soluble dans l'eau ou l'alcool, mais un peu plus dans ce dernier. Suivant *Liebig*, il se dissout dans 12 à 15 parties d'alcool bouillant de 80 centièmes. Par le refroidissement, il cristallise de cette solution en feuilles molles, translucides et brillantes, qui, après la dessiccation, présentent l'éclat de l'argent poli. *Liebig* regarde la solution dans l'alcool, et la cristallisation de cette solution, comme le moyen le plus sûr de débarrasser le sel des substances étrangères. Chauffé dans l'eau, il fond, mais ne s'altère pas. Il n'éprouve pas même de décomposition quand on le fait bouillir avec une lessive de potasse. Les acides étendus y sont sans action, et les acides concentrés y produisent une altération qui n'a pas encore été étudiée. Lorsqu'on fait agir du plomb sur le sel fondu, il se sépare du mercure, et le plomb se substitue à ce métal. Si on le traite par la voie humide au moyen du monosulfure potassique, il reste du sulfure mercurique et il se dissout un sel double. On peut le réunir par la fusion avec le chlorure mercurique. Lorsqu'on emploie une chaleur plus forte, il s'opère une décomposition; une liqueur fluide, éthérée, se dégage, et il reste une masse épaisse, mêlée de mercure métallique. Les produits de la distillation n'ont pas été examinés ultérieurement.

Sulfure double d'éthyle et d'argent, $\dot{A}s\,\dot{A}e$. Il est incolore. Il s'obtient, mais lentement, au moyen du chlorure d'argent, du sulfhydrate éthylique et d'un peu d'alcool. Le précipité qui se forme dans une solution de nitrate argentique paraît contenir de l'acide nitrique.

Sulfure double d'éthyle et d'or, $\dot{A}u\,\dot{A}e$ ou $\overset{\text{III}}{\dot{A}u}\,\dot{A}e^3$. On l'obtient en mêlant une solution de 1 partie de sulfhydrate éthylique dans 60 à 70 parties d'alcool de 0,816 de densité, avec une solution de chlorure d'or neutre dans 15 à 20 parties d'alcool. Dans cette opération il faut veiller à ce que la totalité du sulfhydrate éthylique ne soit pas précipitée. On obtient ainsi une bouillie épaisse

qu'on étend d'alcool; la masse est ensuite portée sur un filtre, lavée avec de l'esprit-de-vin, et à la fin desséchée dans le vide. La combinaison forme alors des masses incolores, semblables à de l'hydrate aluminique desséché. Le frottement la rend électrique, sans lui communiquer d'odeur. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool; ce dernier en dissout tout au plus une trace. Elle n'est pas décomposée par la potasse caustique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, tant concentrés qu'étendus. L'acide nitrique y exerce une vive action. Le sulfide hydrique et les sulfhydrates la colorent lentement en jaune. Elle supporte une température de + 190° sans se décomposer; chauffée plus fortement, elle donne, sans entrer en fusion, un liquide clair, faiblement jaunâtre, et laisse de l'or avec une trace insignifiante de charbon, et une trace de soufre sublimé dans le col de la cornue. La calcination à l'air libre ne fait pas perdre $\frac{1}{500}$ à l'or. Quant au liquide qui aurait dû être le *mercaptum*, il en différait, ne formait point de combinaison avec le potassium, et paraissait être un mélange de plusieurs corps. Le produit n'a pas été analysé; on ne sait, par conséquent, laquelle des deux formules il faut lui donner; celle de $\overset{\text{III}}{\dot{A}}\,\overset{\text{I}}{\dot{A}}e^3$ paraît la plus probable.

Sulfure double éthyloplatinique, $\overset{\text{II}}{\dot{P}}t\,\overset{\text{I}}{\dot{A}}e^2$. Il se forme lorsqu'on verse une solution alcoolique de chlorure platinique dans une solution de sulfhydrate éthylique. Il est jaune et incohérent. A la distillation, il supporte presque la chaleur rouge avant de commencer à changer de couleur; alors il noircit, et il passe un liquide plus volatil, plus fluide que le sulfure double d'éthyle et d'or, et qui a une odeur différente. Il reste du sulfure platinique dans la cornue.

Sulfocarbonate éthylique, $\overset{\text{I}}{\dot{A}}e\,\overset{\text{II}}{\dot{C}}$. Il a été découvert par *Schweitzer*. On ne l'obtient pas avec le sulfure éthylique libre indifférent et le sulfide carbonique; mais on le prépare de la manière suivante: On dissout de l'hydrate potassique dans 0,80 d'alcool, on divise la solution en deux parties égales : on sature l'une par du sulfide hydrique, et on la mêle à l'autre; il se produit ainsi une solution de $\overset{\text{I}}{\dot{K}}$ dans l'alcool. Quand on ajoute cette solution à du sulfide carbonique, le sel potassique se sépare aussitôt à l'état d'un liquide mobile, rouge foncé; puis on y fait arriver les va-

peurs de chlorure éthylique qui se condensent, et on laisse le tout reposer pendant une journée : il se dépose du chlorure potassique. On y fait ensuite arriver une nouvelle quantité de chlorure éthylique, et on répète cette opération jusqu'à ce qu'on puisse présumer que tout le sel potassique est décomposé. En y ajoutant alors de l'eau, on précipite un produit oléagineux, souillé de sulfide carbonique libre, qu'on parvient à enlever en l'agitant avec une solution aqueuse étendue de sulfure potassique. Il faut opérer à une température très-basse, car la chaleur exercerait une action décomposante.

Le sulfocarbonate éthylique est un liquide jaune, oléagineux, d'une odeur alliacée, et d'une saveur agréable, douceâtre, anisée. Chauffé, il prend une couleur plus foncée, et reprend son aspect primitif par le refroidissement. Il commence à bouillir à + 160°, mais son point d'ébullition s'élève de plus en plus, ce qui paraît indiquer une décomposition. Il est inflammable, et brûle avec une flamme bleue. Dans une solution alcoolique chaude de sulfure potassique, il se décompose très-rapidement en sulfocarbonate potassique et en sulfure éthylique. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	5	36,107		
Hydrogène.	10	5,998	Sulfure éthylique...	54,182
Soufre....	3	57,895	Sulfide carbonique..	45,818

Poids atomique : 1040,25. Formule : $C^4H^{10}\dot{S} + CS^2$. On a tout lieu de croire que ce corps forme avec d'autres sulfocarbonates des sels doubles. On n'a pas encore essayé de les produire.

Combinaisons doubles de sulfocarbonate éthylique avec le carbonate éthylique. Ces combinaisons ont été découvertes et exactement étudiées par *Zeise*. Ce chimiste découvrit, en 1822, une combinaison acide de sulfure éthylique avec le sulfide carbonique et le bicarbonate éthylique, douée de la propriété de s'unir à des bases minérales pour former des sels. A cette époque, on n'avait pas encore développé la théorie de l'éthyle et des composés éthyliques; il était donc impossible d'avoir alors à cet égard une doctrine rationnelle. Il considéra l'élément qui était uni à la base minérale comme un acide particulier, et il l'appela *acide xantho-*

génique, de ξανθός, jaune, par allusion à la couleur du sel cuivrique. Depuis la nouvelle théorie de l'éther, *Zeise* reprit ses expériences, et il considéra cet acide comme une combinaison de 1 atome de sulfocarbonate éthylique avec 1 atome de sulfide carbonique hydraté, $= \dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C} + \dot{H}\,\overset{\shortparallel}{C}$: l'atome d'eau serait remplaçable par des oxybases inorganiques; de là la formation de sulfocarbonates doubles d'oxyde éthylique et d'un oxyde métallique, $= \dot{A}e\overset{\shortparallel}{C} + \dot{R}\,\overset{\shortparallel}{C}$. Cette manière de voir s'accorde avec les proportions relatives des éléments qu'on y a trouvés.

La plupart des expériences de *Zeise* ont été répétées par *Liebig*, *Pelouze* et *Couërbe*, qui ont trouvé les mêmes résultats. Cette recherche appartenait sans doute aux questions les plus difficiles qui puissent se rencontrer dans le domaine de la science.

Ces combinaisons furent depuis lors toujours représentées d'après la formule de *Zeise*. Mais on ne s'explique guère, par les rapports chimiques ordinaires, comment un sulfide puisse se combiner avec une oxybase. Le sulfide arsénieux se dissout, par exemple, dans l'hydrate potassique et en est complétement précipité par les acides, comme s'il n'y avait été qu'à l'état de sulfure arsénico-potassique. Or, nous savons qu'il se partage en arsénite et en sulfarsénite potassiques, et que le premier de ces sels peut être détruit par les réactifs, tandis que le dernier reste intact. La même chose a lieu avec le sulfocarbonate éthylique sous l'influence d'une oxybase, et il est évident qu'en triplant le poids atomique du sel formé de 1 atome de potasse, 1 atome d'oxyde éthylique et 2 atomes de sulfide carbonique, on obtient, par le groupement des molécules élémentaires : $(\dot{K}\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}) + 2\,(\dot{K}\,\overset{\shortparallel}{C} + \dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C})$, formule qui doit être regardée comme représentant la composition rationnelle du produit, conformément aux rapports chimiques ordinaires. Ces combinaisons, on pourra les appeler *oxysulfocarbonates éthyliques*.

Lorsqu'on dissout 1 partie d'hydrate potassique fondu dans 12 parties d'alcool de 0,8 de densité, ou dans moitié autant d'alcool absolu, et qu'ensuite on ajoute peu à peu du sulfide carbonique, jusqu'à ce que la liqueur cesse de réagir à la manière des alcalis, il s'y produit un sel double qui s'appelait d'abord *xanthogénate potassique*, puis *sulfocarbonate éthylopotassique*, et que nous appellerons *oxysulfocarbonate éthylopotassique*. Il saute ici

aux yeux que le partage de l'alcool en oxyde éthylique et en eau ne saurait être attribué à la force catalytique du sulfide carbonique, mais qu'il doit avoir une autre cause, savoir, l'influence de l'affinité chimique. De 6 atomes de sulfide carbonique, 2 atomes échangent leur soufre contre l'oxygène de 2 atomes de potasse, d'où 2 atomes de $\dot{K}$, et contre 1 atome d'oxygène de chacun des deux atomes d'alcool, d'où 2 atomes de sulfure éthylique et 2 atomes d'eau qui se séparent. Les 2 atomes d'acide carbonique ainsi produits se combinent avec 1 atome de potasse et 1 atome d'oxyde éthylique, provenant de l'alcool. Les 2 atomes de sulfure potassique et 2 atomes de sulfure éthylique s'unissent à 4 atomes de sulfide carbonique pour former : $(\dot{K}\ddot{C}+\dot{A}e\ddot{C})+2(\overset{\text{I}}{K}\overset{\text{II}}{C}+\overset{\text{I}}{A}e\overset{\text{II}}{C})$. Ce que l'on s'explique moins bien, c'est la formation du carbonate éthylopotassique dans une solution de potasse libre. Je renvoie ici à la préparation déjà indiquée du carbonate éthylopotassique libre.

En refroidissant la liqueur jusqu'à 0°, on détermine la cristallisation de l'oxysulfocarbonate éthylopotassique en aiguilles incolores; on verse de l'eau dans l'eau mère, pour précipiter le sulfure de carbone employé en excès; on décante la liqueur claire, et on l'évapore avec précaution, d'abord à l'air, et ensuite dans le vide sur l'acide sulfurique; par ce moyen on obtient une nouvelle quantité d'oxysulfocarbonate potassique.

Bisulfocarbonate éthylique $(\dot{A}e\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C})+2(\overset{\text{I}}{K}\overset{\text{II}}{C}+\overset{\text{I}}{H}\overset{\text{II}}{C})$. Pour l'obtenir, on porte le sel précédent dans un verre cylindrique haut et étroit, et on verse dessus de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, étendus préalablement de 4 à 5 volumes d'eau. Au bout de 2 à 3 minutes, il s'est formé une liqueur laiteuse, à laquelle on ajoute 4 à 5 fois son volume d'eau; cette addition d'eau doit se faire peu à peu et sans remuer la liqueur, afin que le bisulfocarbonate éthylique séparé puisse se déposer et se rassembler sur le fond du vase. Cela fait, on ajoute 50 à 60 volumes d'eau pour étendre et écarter l'acide sulfurique ou chlorhydrique en excès, et on lave à plusieurs reprises le bisulfocarbonate éthylique avec de l'eau froide sans remuer beaucoup la liqueur, et en ayant soin de décanter l'eau après chaque lavage. Le bisulfocarbonate éthylique est liquide, de consistance oléagineuse, inco-

lore, plus pesant que l'eau; il a une odeur forte et particulière, et une saveur d'abord âcre et acide, ensuite astringente et amère. Il rougit d'abord, et blanchit ensuite le papier de tournesol. Il est très-inflammable, et sa combustion est accompagnée d'une forte odeur d'acide sulfureux. Il ne supporte pas la chaleur. Aussitôt qu'il approche de + 24°, il commence à se troubler, s'échauffe, entre en ébullition; et si l'on opère dans un vaisseau distillatoire, il passe d'abord un peu de sulfide carbonique pur, ensuite une solution de sulfide carbonique, dans l'alcool, et à la fin de l'alcool pur. Cette décomposition a lieu, soit qu'il y ait de l'eau, soit qu'on ait d'abord éliminé ce liquide au moyen du chlorure calcique. Mais lorsqu'il y a de l'eau, il passe d'abord du sulfide carbonique sans mélange, et c'est seulement après, lorsque la température est plus élevée, qu'il passe de l'esprit-de-vin.

Mis en contact avec l'air, il se décompose, et se recouvre d'une croûte blanche, non transparente. Le même effet se produit lorsqu'on le conserve sous de l'eau contenant de l'air; dans ce cas, la décomposition se fait lentement, si le bisulfocarbonate éthylique est réuni en une masse; mais elle s'opère rapidement, s'il est divisé. Voilà pourquoi on ne l'obtient pas en essayant de le précipiter de la solution du sulfocarbonate éthylopotassique. Du reste, il est insoluble dans l'eau. Il expulse l'acide carbonique de ses combinaisons avec les alcalis et les terres alcalines, et se combine avec ces bases.

La composition de ce produit peut se déduire de celle du sel potassique; elle est :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	18	29,486	Oxyde éthylique.....	10,095
Hydrogène.	36	4,899	Acide carbonique....	11,996
Soufre....	12	52,531	Eau.....	2,453
Oxygène...	6	13,084	Sulfure éthylique....	24,582
			Sulfide carbonique...	41,574
			Sulfide hydrique.....	9,300

Poids atomique : 4505,80. Formule : $(C^4H^{10}O\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}) + 2(C^4H^{10}S\overset{\shortparallel}{C} + \dot{H}\overset{\shortparallel}{C})$. On l'obtient en faisant réagir toutes les bases fortes sur une solution alcoolique de sulfide carbonique. Les car-

bonates alcalins même concourent à sa formation. Mais on ne l'obtient pas dans une solution éthérée de sulfide carbonique, en contact avec l'hydrate potassique.

L'oxysulfocarbonate éthylique acide forme des sels particuliers, parmi lesquels ceux qui renferment un alcali ou une terre alcaline sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Mais la plupart des sels à bases d'oxydes métalliques sont insolubles. Les sels solubles ont une saveur fraîche et piquante, avec un arrière-goût de soufre. Chauffés à l'air, ces sels s'enflamment, et brûlent en lançant des étincelles. Traités à la distillation sèche, ils se décomposent, et fournissent des produits volatils particuliers, tandis qu'il reste dans la cornue un sulfure métallique mêlé de charbon. Les produits volatils sont : 1° un gaz doué d'une forte odeur d'ail, mais qui, d'après l'analyse, n'est qu'un mélange de gaz acide carbonique et de gaz hydrogène sulfuré; 2° une huile particulière, à laquelle *Zeise* donne le nom d'*huile de xanthogène*. Cette huile est jaunâtre et claire, a une odeur forte et particulière, différente de celles de l'hydrogène sulfuré et du sulfide carbonique, et qui adhère à tout ce qu'on met en contact avec l'huile. Sa saveur est douceâtre et piquante. Elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans l'alcool, même très-aqueux. Cette huile ne réagit ni comme les alcalis, ni comme les acides, et les dissolutions des sels plombiques et cuivriques n'en sont pas colorées. Elle est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue, et en répandant une odeur d'acide sulfureux; parmi les produits de la combustion se trouve de l'eau, qui peut être condensée. — Quand on distille le sel potassique, le résidu contient différents produits, suivant que l'opération a été poussée plus ou moins loin. D'abord on y trouve une masse rouge, qui consiste en un mélange de sulfhydrate et de sulfocarbonate potassiques avec du persulfure potassique. Si l'on continue l'opération, il passe une nouvelle quantité d'huile et de gaz, et l'on obtient une masse noire et cristalline, qui consiste en sulfhydrate potassique, mêlé avec du charbon et du persulfure de potassium. Quand on élève encore davantage la température, il reste à la fin un sulfure potassique mêlé avec du charbon provenant du sulfide carbonique décomposé.

Couërbe a aussi étudié les produits de distillation de ces sels. Il soutient que l'*huile de xanthogène* de *Zeise* est un mélange de sulfide carbonique, de sulfhydrate éthylique et d'un corps nouveau,

qu'il appelle *xanthil*. En maintenant l'huile à une température de + 100° dans une cornue, les deux premiers composés se dégagent, tandis que le xanthil reste. On le purifie en le dissolvant dans l'alcool mêlé d'hydrate potassique, qui détruit les mélanges étrangers, puis on le sépare par l'eau : le produit vient nager à la surface. C'est, suivant *Couërbe*, un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, désagréable, d'un poids spécifique de 0,894, et bouillant à + 130°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se compose de $C^4H^{10}O^3$, c'est-à-dire qu'on pourrait le regarder comme du trioxyde éthylique. La densité de sa vapeur fut trouvée = 3,564; d'après le calcul, elle est 3,6684, en supposant que les éléments se condensent en 2 volumes. Mais cette composition n'est pas probable; car *Couërbe* n'a pas expliqué comment, dans l'opération décrite, l'oxyde éthylique peut se combiner avec 2 atomes d'oxygène, et d'où proviendrait cet oxygène.

Par la distillation du sel plombique, on obtient, outre le sulfide carbonique et le sulfhydrate éthylique, un autre produit oléagineux, qu'il appelle *xantharine :* ce produit passe à + 145°, quand on élimine les autres corps par la rectification. On le purifie en le distillant avec une solution aqueuse d'hydrate potassique. C'est un liquide incolore, d'une odeur particulière, pas trop désagréable, d'une saveur douce, et d'un poids spécifique de 1,012. *Couërbe* le trouva composé de $C^8H^{16}SO^4$; il détermina la densité de la vapeur, = 4,541. D'après le calcul, elle est 4,795, en admettant que les volumes se sont condensés en 3 volumes. En traitant la xantharine par une solution alcoolique de potasse, on obtient une masse saline incolore, formée de 1 atome de potasse et 1 atome de xantharine, et que *Couërbe* regarde comme composée de 3 atomes d'acétate et de 1 atome de bisulfure potassique, sans s'être assuré par l'analyse s'il y a réellement un sulfure alcalin. Ces données exigent des expériences nouvelles et plus détaillées.

Oxysulfocarbonate éthylopotassique $(\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}) + 2(\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C})$. On l'obtient en ajoutant, à la solution indiquée de l'hydrate potassique dans l'alcool, assez de sulfide carbonique pour faire disparaître toute réaction alcaline, et refroidissant la liqueur très-lentement jusqu'à 0° : le sel cristallise, et on décante l'eau mère. (J'ai déjà dit plus haut comment on peut retirer de cette eau mère une nouvelle quantité de sel.) On l'exprime entre des doubles

de papier brouillard, et on le dessèche dans le vide. *Sacc* prescrit de saturer de l'alcool anhydre par de l'hydrate potassique fondu, et de sursaturer cette solution par du sulfide carbonique : le sel cristallise aussitôt à mesure qu'il se forme, et le tout finit par se prendre en une masse saline qu'on exprime. En le traitant par l'éther, on le dépouille d'un excès de sulfide carbonique, et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Dans la solution alcoolique il cristallise en aiguilles brillantes, incolores, qui prennent à l'air une légère teinte jaune, si on ne les sèche pas aussitôt. Lorsqu'on évapore une solution de ce sel, d'abord sous une cloche d'évaporation sur du chlorure calcique, et ensuite dans le vide sur l'acide sulfurique, on obtient le sel à l'état anhydre; après quoi on peut l'exposer à une température de + 200°, sans lui faire éprouver de perte. Ce sel n'attire point l'humidité de l'air, mais il se dissout dans l'eau avec une facilité remarquable. Il est insoluble dans l'éther et dans l'huile de pétrole, mais il se dissout dans l'alcool. A l'air, sa dissolution perd sa neutralité, devient alcaline et prend un aspect laiteux; mais, à l'abri du contact de l'air, elle ne s'altère pas pendant assez longtemps, même à une température de + 60°. Lorsqu'on fait bouillir une solution de ce sel dans un vaisseau distillatoire, il passe du sulfide hydrique, du sulfide carbonique, de l'alcool et de l'eau, et il reste une solution de carbonate, d'hyposulfite, de sulfocarbonate et de sulfure potassiques. Par contre, une solution dans l'alcool anhydre peut être distillée jusqu'à siccité, sans que le sel se décompose; mais 8 à 10 pour cent d'eau suffisent pour opérer sur-le-champ une décomposition partielle. Lorsqu'on mêle la solution dans l'eau avec de l'hydrate potassique, et qu'on distille le mélange, le sel se décompose avec dégagement de sulfhydrate éthylique.

Par une longue exposition à l'air, le sel cristallisé perd sa transparence à la surface; après quoi il se dissout dans l'alcool, en laissant un résidu de dithionite.

Oxysulfocarbonate éthylosodique, $(\dot{N}a\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}) + 2(\dot{N}a\overset{\text{II}}{\ddot{C}} + \dot{A}e\overset{\text{II}}{\ddot{C}})$. Il peut s'obtenir à l'état cristallisé, en évaporant sa dissolution dans de l'air raréfié sur du chlorure calcique. Obtenu par ce moyen, il forme des tables rhomboïdales, incolores, transparentes, ou une masse analogue à la glace, et qu'il suffit de redissoudre et d'évaporer comme il vient d'être dit, pour lui

faire prendre une forme cristalline, régulière, ordinairement aciculaire.

Oxysulfocarbonate éthyloammonique, ($\dot{A}m\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}$) + 2 ($\dot{A}m\,\overset{\shortparallel}{C} + \dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C}$). On peut l'obtenir en saturant du bisulfocarbonate éthylique par le carbonate ammonique. La meilleure manière de le préparer consiste à opérer par double décomposition sur le sel barytique, soit au moyen du sel ammoniac, les sels étant dissous dans l'alcool, soit au moyen du sulfate ammonique, les dissolutions étant faites dans l'eau. Il est difficile de se procurer le sel à l'état sec; pendant la dessiccation, il s'en décompose une très-grande quantité. On évapore la solution dans le vide sur l'acide sulfurique, et on traite le résidu par l'éther, pour extraire les produits de la décomposition.

Si l'on fait absorber du gaz ammoniac par l'alcool, et qu'on ajoute à cette dissolution du sulfide carbonique, on obtient, au lieu de xanthate ammonique, du sulfocarbonate ammonique, qui cristallise le premier, et du sulfocyanhydrate ammonique, qui cristallise pendant le refroidissement de la liqueur.

Oxysulfocarbonate éthylobarytique, ($\dot{B}a\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}$) + 2 ($\dot{B}a\,\overset{\shortparallel}{C} + \dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C}$). On l'obtient en agitant de la baryte anhydre avec une solution de sulfide carbonique dans l'alcool anhydre. La liqueur évaporée sur du chlorure calcique dans de l'air raréfié, laisse une masse visqueuse, qui, placée dans le vide sur l'acide sulfurique, se boursoufle, et se dessèche en un corps parfaitement dur, qui fournit une poudre blanche. Une petite quantité d'eau qu'on ajoute à la masse visqueuse la transforme en un tissu de cristaux. Une quantité d'eau plus grande la dissout: en évaporant la solution, on obtient des cristaux incolores, en lamelles bien achevées ou en petites étoiles. Ces cristaux contiennent 2 atomes d'eau. La masse visqueuse paraît renfermer un atome d'eau. Ce sel se décompose facilement; la décomposition ne s'opère pas seulement lors de l'évaporation dans le vide, mais encore pendant la conservation dans un vaisseau fermé. Lorsqu'on chauffe doucement sa solution dans l'eau ou dans l'alcool, le sel subit en peu de temps une décomposition complète.

L'*oxysulfocarbonate éthylocalcique*, ($\dot{C}a\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}$) + 2 ($\dot{C}a\,\overset{\shortparallel}{C} +$

$\dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C}$), ne cristallise pas, mais il se dessèche en une masse gommeuse.

Oxysulfocarbonate éthylozincique, ($\dot{Z}n\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}$) + 2 ($\dot{Z}n\,\overset{\shortparallel}{C}$ + $\dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C}$). On l'obtient par voie de double décomposition. Il est peu soluble dans l'eau, et se dépose sous forme d'une poudre blanche et cristalline, plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. A la distillation sèche, ce sel fond et se décompose, et les produits de la distillation se subliment presque sans laisser de résidu.

Oxysulfocarbonate éthyloplombique, ($\dot{P}b\,\ddot{C}$+$\dot{A}e\,\ddot{C}$)+2($\dot{P}b\,\overset{\shortparallel}{C}$+ $\dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C}$). On l'obtient en décomposant le sel potassique par le sucre de plomb, dissous l'un et l'autre dans l'alcool. Il exige quelques instants pour se déposer; une partie cristallise alors en aiguilles, et une autre partie en une masse lanugineuse. Les éléments de ce sel sont unis avec une affinité remarquable. L'acide sulfurique étendu n'y exerce qu'une action insignifiante; mais l'acide sulfurique concentré ne tarde pas à opérer nettement la séparation du bisulfocarbonate éthylique. Le sulfide hydrique sec ne lui fait pas éprouver la moindre décomposition. Dans l'eau, le sel finit par se noircir au moyen d'un courant de sulfide hydrique; mais cette coloration n'est accompagnée de la séparation d'aucune trace sensible d'acide. Par contre, il est décomposé par les sulfobases, ainsi que par les sulfosels du sulfide hydrique; il se forme alors du sulfure plombique et un sulfocarbonate éthylique. Lorsqu'on chauffe le sel plombique avec une solution d'hydrate potassique dans l'eau ou dans l'alcool, il noircit à une certaine température, et il se dissout une portion de sel double potassique. Une lessive très-forte dissout le sel plombique; lorsqu'on chauffe cette dissolution, elle dépose du sulfure plombique. Du reste, le sulfure plombique qui reste après la décomposition par la potasse est mélangé d'oxyde plombique. On peut faire bouillir longtemps le sel plombique avec l'eau, avant qu'il commence à noircir et à se décomposer.

Oxysulfocarbonate éthylocuivrique, ($\dot{C}u\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}$) + 2 ($\dot{C}u\,\overset{\shortparallel}{C}$+ $\dot{A}e\,\overset{\shortparallel}{C}$). On l'obtient par voie de double décomposition, au moyen d'un sel cuivrique. Dans cette opération, une petite portion du sulfocarbonate se décompose par la transformation de l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux. Ce sel a une stabilité qui le

distingue de tous les autres. Il se précipite en beaux flocons jaunes. Avant de les sécher, il faut les bien laver d'abord à l'eau, puis à l'alcool. Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés sont sans action sur lui. L'acide nitrique le dissout avec dégagement de gaz, et en laissant pour résidu une substance qui a de l'analogie avec les graisses, et qui, de jaune verdâtre qu'elle est, devient ensuite d'un jaune clair. Les dissolutions alcalines noircissent ce sel.

Le sel *mercurique* se précipite à l'état de grains cristallins, incolores. Les sels *mercureux*, *argentique*, *antimonique*, *bismuthique*, et *stannique* sont des précipités jaunes. Les sels mercureux et argentique deviennent noirs en peu d'instants ; et quand on emploie, pour les obtenir, des dissolutions concentrées, ils sont déjà noirs au moment de la précipitation.

Oxysulfocarbonate éthylique neutre, $\dot{A}e\ddot{C} + 2\,\dot{A}e\overset{\text{II}}{C}$. Il a été également découvert par *Zeise*. On l'obtient en broyant l'oxycarbonate éthylopotassique en poudre très-fine, avec de l'alcool, pour en faire une bouillie, et y ajoutant de l'iode en petites portions jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de coloration ; il faut éviter d'en mettre en excès. Une partie d'iodure potassique et de soufre reste non dissoute ; on la sépare par le filtre, et on distille la liqueur. Il se sépare ainsi une nouvelle quantité d'iodure potassique et de soufre, d'où l'on décante le liquide qu'on continue à distiller à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un produit jaune pâle, d'une odeur particulière. On mêle ce résidu avec de l'eau, et on l'agite à plusieurs reprises. Cette eau s'empare de l'alcool, et sépare l'oxysulfocarbonate sous forme d'une huile que l'on sèche avec du chlorure calcique et que l'on rectifie : il ne laisse pas de résidu.

L'oxysulfocarbonate éthylique neutre a une odeur forte, particulière, pas trop désagréable, et une saveur brûlante. Son poids spécifique est 1,0763 à + 18°. A — 20°, il ne se solidifie pas encore. Il bout entre + 210° et + 215°. Le potassium et le sodium ne l'attaquent pas à froid, et très-faiblement à chaud. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique l'attaque violemment au bout de quelques instants de contact. La potasse caustique dans l'alcool le décompose au bout de 16 à 24 heures : il se précipite 1 atome d'acide carbonique à l'état de carbonate potassique, tandis que 1 atome de sulfhydrate éthylique se dissout dans l'alcool. Le carbone s'est

oxydé aux dépens de l'oxygène de l'oxyde éthylique et de l'eau de l'hydrate potassique, et s'est échangé contre l'hydrogène de ce dernier. En chauffant la liqueur, la décomposition marche plus rapidement et devient plus complète : il se produit du sulfure potassique dans la liqueur.

D'après l'analyse de *Zeise*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	15	39,978		
Hydrogène.	30	6,642		
Soufre....	6	42,736	Carbonate éthylique.....	26,184
Oxygène..	3	10,644	Sulfocarbonate éthylique..	73,816

Poids atomique : 2818,5. Formule : $C^4H^{10}O\,\ddot{C} + 2\,C^4H^{10}S\dot{C}$. Par la réaction de l'iode sur le sel potassique, il se produit 1 atome d'oxysulfocarbonate éthylique neutre et 3 atomes d'iodure potassique. 3 atomes de carbone, 3 atomes d'oxygène et 6 atomes de soufre n'entrent pas dans la nouvelle combinaison. Le soufre se dépose. *Zeise* ne remarqua pas, dans ses expériences, à quoi ce carbone et cet oxygène sont employés, et il ne trouva pas qu'il se dégage du gaz oxyde carbonique. Par contre, *Cahours* observa que, pendant la production du composé méthylique correspondant, il se développe du gaz oxyde carbonique, mêlé d'une petite quantité de sulfide hydrique.

En précipitant par le sel potassique un sel cuivrique, il se produit, comme nous avons vu, une combinaison qui renferme, non plus $\dot{C}u$ et $\dot{C}u$, mais $\dot{C}u$ et $\dot{C}u$. Dans ce cas, 3 atomes d'oxygène de l'oxyde cuivrique sont employés à la transformation de la partie de l'oxysulfocarbonate éthylique acide qui n'a pas trouvé de base pendant l'échange direct. Évidemment l'action de l'oxygène a dû déterminer la même transformation en oxysulfocarbonate éthylique neutre, comme l'action de l'iode. Selon *Zeise*, il se produit, en effet, un pareil oxysulfurate, mais doué de propriétés différentes, par conséquent isomère avec le précédent. *Zeise* a donné à ce corps le nom empirique de *xanthélène*.

Xanthélène. On l'obtient en dissolvant le chlorure cuivrique anhydre dans de l'alcool absolu, et mêlant la liqueur avec une

solution d'oxysulfocarbonate, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On sépare le précipité par le filtre, on élimine l'alcool par la distillation au bain-marie, et on traite le résidu par l'éther, qui dissout le xanthélène, en laissant du chlorure potassique mêlé d'un peu de soufre. En agitant la solution éthérée avec de l'eau, on lui enlève encore un peu d'alcool qu'elle renferme; on laisse ensuite l'éther s'évaporer, et on dessèche le xanthélène qui reste dans le vide sur de l'acide sulfurique. On le mêle ensuite avec une solution saline, et on le distille avec les vapeurs d'eau, pour le dépouiller d'un peu de soufre en dissolution; après quoi on le dessèche sur du chlorure calcique.

Le xanthélène est un liquide jaune pâle, d'une odeur particulière, différente de celle de l'oxysulfocarbonate éthylique neutre, et d'une densité 1,105. Par la distillation sèche, il se décompose et se charbonne, en donnant un produit doué exactement de la même odeur que celui qu'on obtient par la distillation sèche. Il dissout l'iode, sans que sa composition s'altère. Avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, il forme un sel qui paraît être un mélange de sulfocarbonate éthylo-potassique et de sulfure potassique, et la liqueur qu'on en décante ne donne pas de sulfhydrate éthylique. *Zeise* le soumit à l'analyse par combustion : il y trouva du carbone et de l'hydrogène dans la même proportion que dans l'oxysulfocarbonate éthylique neutre, d'où il conclut que le xanthélène est un isomère, qui diffère de ce dernier corps par son odeur, par sa volatilité et son poids spécifique.

On n'a pas encore essayé de combiner le *sulfure éthylique avec d'autres sulfides*. Il est cependant assez probable qu'on obtiendrait des combinaisons, par des procédés convenables, avec les sulfides de phosphore, de tellure, d'arsenic, d'antimoine, de molybdène, de tungstène, de vanadium, etc. : on pourrait éliminer par ces sulfides le sulfide hydrique du sulfhydrate éthylique, ou échanger, dans les sels potassiques de ces sulfides, le potassium contre l'éthyle, en employant le bisulfate double éthylique.

Bisulfure éthylique, $\ddot{A}e$. Il a été découvert par *Morin*, sous la direction de *Mitscherlich*. Pour l'obtenir, on distille, dans une cornue, 2 parties de sulfate éthylopotassique, 3 parties de foie de soufre (KS^3) et 5 parties d'eau. Dès que l'eau a passé en grande

partie, on la renouvelle, et on répète la distillation jusqu'à ce que l'eau qui passe entraîne une matière huileuse qui est le bisulfure éthylique impur. On le sépare de l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le rectifie. Le bisulfure éthylique commence à bouillir à +150°, et on continue la distillation jusqu'à ce que le point d'ébullition soit monté à + 190°. On rectifie le produit de la distillation, jusqu'à ce que son point d'ébullition se soit élevé jusqu'à + 180°, et on continue ainsi jusqu'à ce que le liquide bouille, d'une manière constante, à + 151°. Le bisulfure éthylique est un liquide huileux, incolore, d'une odeur désagréable, alliacée, d'une saveur d'abord âcre, puis douceâtre, d'un poids spécifique d'environ 1,000 : il nage alternativement sur l'eau, et y tombe au fond. Il bout à + 151°, ne s'altère pas à l'air, ne réagit pas sur les couleurs végétales, ne se dissout presque pas dans l'eau, tandis qu'il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il est inflammable, et brûle avec une flamme bleue, en exhalant une odeur d'acide sulfureux. A froid, il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique, tandis qu'à chaud il y a décomposition réciproque. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas. L'acide nitrique concentré le dissout par l'ébullition avec dégagement de gaz oxyde nitrique : la solution est incolore et inodore; elle donne avec la baryte un précipité de beaucoup inférieur au contenu de soufre. Par la saturation avec la potasse, on rappelle l'odeur alliacée. Avec l'oxyde mercurique, il forme une masse jaune. Sa solution alcoolique est précipitée en jaune clair par le sucre de plomb, et en blanc par le chlorure mercurique.

D'après les analyses de *Morin* et de *Cahours*, il se compose de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	39,310
Hydrogène.....	10	8,164
Soufre.....	2	52,526

Poids atomique : 764,38. Formule : $C^4 H^{10} S^2$. La densité de sa vapeur fut donnée par *Cahours* = 4,27. D'après le calcul, elle est 4,2245, en admettant que 2 volumes de vapeur éthylique se sont combinés avec 2 volumes de vapeur de soufre, pour former 2 volumes de bisulfure éthylique.— Quant au sulfure moins volatil qui

s'obtient pendant la préparation de ce produit, c'est, d'après les expériences de *Cahours*, le trisulfure éthylique.

Trisulfure éthylique, $\overset{\text{III}}{\text{Ae}}$ (*huile de Thial* de *Zeise*). *Zeise* a essayé de préparer ce corps par les deux méthodes suivantes :

1. On dissout du sulfate oxyéthérolique dans de l'alcool, et on mêle la liqueur avec une solution alcoolique de $K S^3$. Bientôt il se dépose du sulfate éthylopotassique. Dans ce phénomène, le potassium s'est oxydé aux dépens de l'eau contenue dans l'alcool, tandis que l'éthérole, en se portant sur l'hydrogène, a formé de l'éthyle qui s'est emparé de 3 atomes de soufre abandonné par le potassium, de manière que $C^4 H^5$ s'est changé en $C^4 H^{10} S^3$. En ajoutant de l'eau à la liqueur alcoolique, on précipite le trisulfide éthylique sous la forme d'une huile jaunâtre.

2. On mêle et on chauffe doucement une solution aqueuse de sulfate éthylopotassique avec une solution de trisulfure potassique : le trisulfure éthylique se précipite, et il reste dans la liqueur du sulfate potassique mêlé de $K S^3$.

Le trisulfure éthylique est un liquide oléagineux, jaunâtre, d'une odeur alliacée, désagréable, plus pesant que l'eau : on peut le distiller sans altération avec l'eau; mais, distillé seul, il se décompose partiellement en bisulfure. Il ne se dissout pas dans l'eau, tandis qu'il se dissout facilement dans l'alcool, et cette solution ne se trouble ni par la potasse ni par l'acétate plombique. Dans une lessive de potasse, il ne tarde pas à former de l'alcool, pendant qu'il se dépose peu à peu du dithionite potassique formé par l'oxydation à l'air.

SULFACIDES COPULÉS RÉSULTANT DE LA COMBINAISON DE L'ÉTHYL AVEC LE SOUFRE.

Acide sulféthylo-sulfureux, $C^4 H^{10} S + \ddot{S}$. Il a été découvert par *Loewig* et *Weidmann*. On l'obtient en versant goutte à goutte de l'acide nitrique étendu dans du sulfhydrate éthylique. L'acide nitrique est détruit, et la solution acquiert une couleur rouge par l'oxyde nitrique qu'elle retient. On continue ainsi jusqu'à ce que le sulfhydrate éthylique soit presque complétement détruit; mais il est difficile de déterminer ce point, parce que le produit est huileux, et tout aussi soluble que le sulfhydrate éthylique. Après

qu'on a cessé d'ajouter l'acide nitrique, la liqueur reste chaude par suite de la réaction chimique. On l'étend aussitôt d'eau froide, et on l'ajoute à la partie non dissoute. L'excès de sulfhydrate éthylique qui pourrait rester, on l'enlève en y mêlant un peu d'eau, et maintenant le tout à une température de + 50° à 60°; après quoi on le distille avec de l'eau, et on le dessèche sur du chlorure calcique.

L'acide sulféthylo-sulfureux est un liquide incolore, d'une odeur persistante, alliacée, extrêmement désagréable. Il est plus pesant que l'eau, bout entre + 130° et + 140°, et éprouve une décomposition partielle si on le distille seul. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique n'est pas précipitée par les sels métalliques dissous dans l'alcool. D'après l'analyse de *Loewig* et *Weidmann*, confirmée par *H. Kopp*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	31,458
Hydrogène.....	10	6,470
Soufre.....	2	41,633
Oxygène.....	2	20,439

Poids atomique : 964,38. Formule : $C^4 H^{10} S^2 O^2$. *Loewig* et *Weidmann* le considèrent, sans hésiter, comme formé de $\dot{A}e + \ddot{S}$. Mais on peut le représenter tout aussi bien par $Ae + \ddot{\ddot{S}}$, surtout depuis que nous avons vu que $C^4 H^8$ peut s'unir à 4 atomes d'acide sulfurique anhydre, combinaison qu'on peut aussi exprimer par $C H^2 + 1$ atome d'acide sulfurique. Les chimistes nommés ne se sont pas assuré si l'acide sulféthylo-sulfureux se combine avec des bases. Ils disent seulement que, chauffé avec de l'hydrate potassique, il se sépare du bisulfure éthylique; mais on ne saurait conclure de là qu'il n'y ait pas de composé salin avant l'application de la chaleur.

Acide éthylo-bisulfosulfurique, $2 \dot{H} \ddot{S} + \overset{\text{II}}{Ae}$. Il fut découvert par les mêmes chimistes. On l'obtient en décomposant l'acide précédent à chaud par de l'hydrate potassique : il se sépare du bisulfure ethylique, et l'acide reste en combinaison avec la potasse.

On distille la liqueur jusqu'à ce que le bisulfure éthylique ait passé, on sature l'excès de potasse par l'acide carbonique, on évapore la solution au bain d'eau jusqu'à siccité, et on extrait le sel potassique du carbonate à l'aide de l'alcool. Après l'évaporation de l'alcool, il reste une matière sirupeuse qui, par dessiccation, donne des cristaux en lamelles ou aiguilles. Complétement desséché à + 140°, c'est un sel blanc, composé de $2\dot{K}\,\dddot{S} + \dot{A}e + \dot{H}$; l'atome d'eau ne s'en va pas par la chaleur. Le sel est déliquescent à l'air, ne précipite pas les sels de plomb, de cuivre et d'argent; il donne, avec le chlorure mercurique, un précipité blanc, et avec le nitrate mercureux un précipité noir. On n'a pas essayé de séparer et d'étudier l'acide. Celui-ci renferme l'oxygène de 3 atomes d'acide sulféthylo-sulfureux. Après la séparation de 1 atome de bisulfure éthylique, il reste 2 atomes $\dot{A}e + \dddot{S}$; 3 atomes du premier se partageraient ainsi exactement en 2 atomes du dernier. Or, comme l'acide uni à la potasse renferme 2 atomes d'acide sulfurique et 1 atome de bisulfure éthylique, il est évident que 1 atome d'éthyl est sorti de la combinaison, mais sans qu'on sache à quoi il a été employé. Pour s'expliquer la formation du produit, *Loewig* et *Weidmann* admettent que 7 atomes de $\dot{A}e + \ddot{S}$ se sont changés, par l'action de la potasse, en 3 atomes de bisulfure éthylique, 2 atomes du nouvel acide, et 2 atomes d'oxyde éthylique, transformé en alcool aux dépens de l'eau, ce qui rend compte de l'emploi de tous les éléments. Quoi qu'il en soit, il faut entreprendre à cet égard des recherches plus précises.

Acide sulféthylo-sulfurique. Loewig et *Weidmann* ont décrit sous ce nom un sulfacide copulé, qu'on obtient en traitant le sulfhydrate éthylique par de l'acide nitrique étendu en excès. On ajoute le sulfhydrate éthylique par petites portions successives, et à la fin on évapore l'excès d'acide nitrique au bain-marie. Si l'on n'a pas employé un acide nitrique trop concentré, on obtient à peine des traces d'acide sulfurique libre; mais, pour être sûr que celui-ci ne s'y trouve pas en mélange, il faut, après l'élimination de l'acide nitrique, dissoudre le résidu dans l'eau, saturer la solution par du carbonate plombique, séparer par le filtre le sulfate plombique, précipiter l'oxyde plombique en dissolution par le sulfide hydrique, filtrer la liqueur de nouveau et l'évaporer. L'acide

sulféthylo-sulfurique reste sous forme d'un liquide épais, huileux; une partie cristallise par un fort refroidissement artificiel. Ces cristaux sont déliquescents à l'air, et d'une saveur fortement acide, suivie d'un arrière-goût alliacé, désagréable. Cet acide est inodore, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

D'après les analyses de plusieurs sels, confirmées par *H. Kopp*, *Loewig* et *Weidmann* le regardent comme formé de 1 atome d'acide sulfurique, uni à $C^4 H^{10} S O$, comme copule. Ils ont observé que le sel potassique, chauffé un peu au-dessus du point de fusion, brunit, écume fortement, et développe des vapeurs fétides. Le résidu contient du sulfate et du sulfure potassiques. Le soufre peut sans doute provenir du sulfure éthylique; mais comme le produit de distillation a une odeur désagréable, il y a toute apparence que le soufre provient de l'acide inorganique copulé. Il manque, entre l'acide dithioneux $= \ddot{\dot{S}}$ et l'acide dithionique $= \dddot{\dot{S}}$, un composé intermédiaire $= \dddot{\dot{S}}$, qui pourrait aussi exister et se maintenir dans des combinaisons copulées. S'il en était ainsi (ce qui dans tous les cas n'est encore qu'une hypothèse), l'acide en question serait formé de 1 atome $\ddot{\dot{S}}$, copulé avec 1 atome d'oxyde éthylique, $\dot{A}e\ \dddot{\dot{S}}$, et il saturerait 1 atome de base. Tout s'expliquerait alors naturellement. Nous avons donc à choisir entre cette manière de voir et la théorie d'après laquelle l'acide est $= (\ddot{A}e + \overset{\shortparallel}{A}e)\dddot{\dot{S}}^2$, et sature 2 atomes de base. On ne l'a pas analysé à l'état d'hydrate, mais en combinaison avec les bases. (Voir plus loin le sel barytique.) Le poids atomique de l'acide anhydre, considéré comme monobasique, est $= 1164,8$, ou double $= 2329,6$. Les sels ont alors pour formule, soit $\dot{R}\ \dddot{\dot{S}} + \dot{A}e$, soit $\dot{R}\ \dddot{\dot{S}}\ \ddot{A}e + \dot{R}\ \dddot{\dot{S}}\ \overset{\shortparallel}{A}e$.

Sulféthylo-sulfate potassique. Il cristallise, dans une solution sirupeuse, sous forme de cristaux lamellaires opaques, déliquescents à l'air, solubles dans l'alcool, beaucoup plus à chaud qu'à froid; il s'y dépose en lamelles soyeuses. Ces cristaux contiennent 2 atomes d'eau, dont l'un s'en va à + 120°, et l'autre à la température de la fusion. Dans ce sel, comme dans les suivants, le nombre des atomes est admis comme si l'acide était monobasique.

Le *sel sodique* ressemble au sel potassique. Il cristallise, et est déliquescent comme celui-ci. Il se dissout difficilement dans l'al-

cool froid, tandis qu'il est assez soluble dans l'alcool bouillant, où il cristallise. Desséché à + 100°, il contient 1 atome d'eau de cristallisation.

Le *sel ammoniac* ne s'obtient à l'état neutre qu'en saturant l'acide concentré par du gaz ammoniac. Il est déliquescent. Par la dissolution et l'évaporation, il se change en un sursel qui cristallise dans une liqueur sirupeuse en larges lames ou en tables, déliquescentes à l'air et solubles dans l'alcool.

Le *sel barytique* cristallise facilement en tables rhomboïdales, incolores, transparentes. Il est très-soluble dans l'eau, et assez peu soluble dans l'alcool fort, qui le précipite d'une solution aqueuse concentrée, sous forme de flocons cristallins. Les cristaux contiennent 1 atome ou 5,04 pour cent d'eau : ils le perdent au-dessous de + 100°, en devenant opaques. On a trouvé le sel composé de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	14,237	4	14,175
Hydrogène...	3,050	10	2,944
Soufre.....	19,090	2	18,942
Oxygène....	18,793	4	18,871
Baryte.....	44,830	1	45,068

Poids atomique : 2119,67. Formule : $\dot{B}a + C^4 H^{10} S^2 O^4$.

Le *sel potassique* est très-soluble; il cristallise anhydre en tables rhomboïdales, il ne s'altère pas à l'air, et se dissout facilement dans l'alcool.

Le *sel magnésique* cristallise en prismes, perd son eau de cristallisation à une douce chaleur, et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel manganeux* ressemble au sel magnésique par sa forme cristalline et sa solubilité.

Le *sel ferreux* se produit en dissolvant le fer dans l'acide avec dégagement de gaz hydrogène. Il est incolore, et ressemble aux deux sels précédents.

Le *sel zincique* cristallise en dendrites dans une solution chaude très-concentrée; il s'humecte à l'air humide et s'effleurit à l'air sec. Il est soluble dans l'alcool. Les cristaux contiennent 8 atomes d'eau, dont 2 atomes ou 8,75 pour cent s'en vont au-dessous de

+ 120°; puis, 3 atomes ou 14,5 pour cent s'en vont à + 180°, et il en reste encore 3 atomes dans le sel.

Le *sel plombique* cristallise en lames ou tables par le refroidissement d'une solution saturée à la température de l'ébullition. Desséché à + 120°, il renferme 1 atome d'eau. Il se dissout facilement dans l'eau, difficilement dans l'alcool; il fond avant de commencer à se décomposer par la chaleur, et le résidu contient beaucoup de sulfure plombique.

Le *sel cuivrique* se dépose en cristaux transparents, d'un bleu clair, de la forme du sel barytique. Il se dissout dans l'alcool, et renferme 6 atomes d'eau, dont 2 atomes ne s'en vont qu'à + 120°.

Le *sel argentique* est très-soluble, et se dépose, par le refroidissement, en larges lames incolores, contenant 1 atome d'eau de cristallisation qui s'en va par la fusion. Fondu, c'est un liquide clair, incolore. Il se dissout facilement dans l'alcool.

Séléniure éthylique, Ae Se. Il a été découvert par *Loewig*. On réduit le sélénite potassique par le charbon, on mêle le K Se ainsi obtenu avec le sulfate éthylopotassique, et on distille. Le séléniure ainsi préparé ressemble au sulfure éthylique par son aspect, son odeur et sa saveur. Brûlé, il exhale une odeur de raifort, en répandant une fumée rouge de sélénium. Au reste, on l'a peu étudié.

Sélénhydrate éthylique, Ae Se + H Se. Il a été préparé par *Siemens*, sous la direction de *Woehler*. On l'obtient par voie de double décomposition du sélénhydrate et du sulfate éthylopotassique, en distillant les solutions mélangées. Il passe avec les vapeurs aqueuses un liquide pesant, jaunâtre, qui est un mélange de sélénhydrate et de séléniure éthyliques. On le dessèche, à l'abri de l'air, sur du chlorure calcique, et on le soumet ensuite à une distillation fractionnée : le sélénhydrate passe d'abord, avant que la température se soit élevée à + 100°.

Le sélénhydrate éthylique est un liquide mobile, incolore, d'une odeur insupportable, plus pesant que l'eau, inflammable; il brûle avec une flamme d'un bleu intense, en répandant des vapeurs blanches d'acide sélénieux et des vapeurs rouges de sélénium, exhalant une odeur de raifort. Il s'oxyde peu à peu à l'air, en se changeant en biséléniure. Il est insoluble dans l'eau et soluble

dans l'alcool. Comme le sulfhydrate, il décompose les oxydes et les sels métalliques en formant des combinaisons de séléniure éthylique avec les séléniures métalliques. Avec l'oxyde mercurique, il forme le séléniure éthylomercurique, corps jaune, fusible, soluble dans l'alcool à chaud, où il se dépose, par le refroidissement, à l'état amorphe. Une solution alcoolique de sélénhydrate éthylique précipite abondamment en jaune une solution alcoolique de chlorure mercurique. En faisant arriver des vapeurs de sélénhydrate éthylique sur du cuivre incandescent, celui-ci s'unit au sélénium, et il se dépose une quantité insignifiante de charbon, pendant qu'il se dégage de l'hydride carbonique à l'état de gaz.

Ce qui reste du séléniure éthylique, après que le sélénide hydrique a passé, est un mélange de séléniure et de biséléniure éthyliques. *Siemens* y trouva 63,13 pour cent de sélénium, ce qui est trop pour un séléniure simple, et trop peu pour un biséléniure.

Tellurure éthylique, Ae Te. Il a été découvert et étudié par *Woehler*. On l'obtient, en dissolvant le sulfate éthylo-barytique dans l'eau, chauffant cette solution dans une cornue tubulée, et distillant avec du tellurure sodique sec, obtenu par la calcination du tellure ou tellurure bismuthique avec un mélange de charbon en poudre et de carbonate sodique. La masse écume fortement dans la cornue, et le tellurure éthylique passe déjà au commencement de la distillation avec l'eau. C'est un liquide jaune rougeâtre, semblable au brome, mais moins foncé; il est plus pesant que l'eau, où il se dissout à peine. Il a une forte odeur alliacée, persistante, désagréable, semblable à celle du sulfure éthylique; il bout au-dessous de + 100°, il est inflammable, et brûle avec une flamme éclairante, bleuâtre sur les bords, d'un aspect étrange, et répandant une fumée épaisse, blanche d'acide tellureux. Il se couvre à l'air d'une pellicule d'abord jaunâtre, puis blanche, d'acide tellureux, et disparaît peu à peu en laissant cet acide comme résidu. La lumière du soleil en hâte l'oxydation ; il fume sans cependant s'enflammer. Il eût été assez intéressant de faire cette expérience dans le gaz oxygène sec au-dessus du mercure, afin de savoir ce que devient l'éthyl; mais les qualités très-vénéneuses de ce produit empêchèrent de l'essayer. L'acide nitrique le dissout et le détruit. En mêlant cette solution avec de l'acide chlorhydrique, il se précipite un liquide incolore, oléagineux, qui n'a pas encore été étudié.

D'après l'analyse de *Woehler*, le tellurure éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	25,800
Hydrogène	10	5,358
Tellure.	1	68,842

Poids atomique : 1164,64. Formule : $C^4 H^{10} Te$.

COMBINAISONS DE L'ÉTHYLE AVEC LES CORPS HALOGÈNES.

J'ai déjà dit que l'oxyde éthylique est réduit par les hydracides de telle façon que l'hydrogène de l'acide s'unit à l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, tandis que l'éthyle se combine avec le corps halogène pour former un produit qui a tous les caractères des éthers composés.

Chlorure éthylique, Ae Cl (éther chlorhydrique, éther de l'esprit de sel). C'est *Rouelle* qui a le premier observé cet éther ; mais sa grande volatilité fit que l'existence de ce corps parut longtemps douteuse. Enfin *Basse*, et plus tard *Gehien*, *Thenard* et *Boullay*, firent connaître les propriétés de ce corps et la manière de l'obtenir.

Il existe plusieurs procédés pour préparer cet éther. On distille un mélange de volumes égaux d'acide chlorhydrique concentré et d'alcool ; ou on sature l'alcool de gaz acide chlorhydrique, et on distille la liqueur ; ou bien on mêle 5 parties d'acide sulfurique concentré avec 5 parties d'alcool et 12 parties de sel marin anhydre, réduit en poudre fine, et on chauffe le mélange dans un appareil distillatoire ; ou enfin on distille avec de l'alcool les chlorides stannique, bismuthique, antimonique, arsénique, ou même ferrique ou zincique anhydres. L'essentiel, dans la préparation de cette espèce d'éther, est de refroidir convenablement le produit de la distillation ; car l'éther chlorhydrique est gazeux à la température de l'air en été. Les produits de la distillation sont conduits, à l'aide d'un tube recourbé, dans un flacon tubulé, à moitié plein d'eau, à + 20° ou 25°, et de là ils se rendent, par un autre tube recourbé, dans un flacon cylindrique étroit, entouré d'un mélange de sel marin et de neige ou de glace pilée, et dont l'ouver-

ture n'est pas entièrement fermée par le bouchon qui reçoit le tube. L'éther chlorhydrique qui arrive dans le premier flacon est mêlé d'alcool et d'acide; ces deux derniers sont retenus par l'eau de ce flacon, tandis que l'éther traverse cette eau sous forme gazeuse et se rend dans le flacon refroidi, où il se condense. En été, cet éther peut être recueilli à l'état de gaz dans des cloches sur l'eau. L'éther condensé doit être conservé dans un flacon fort, muni d'un bouchon qui ferme bien, et qui soit fortement ficelé. Avant d'ouvrir ce flacon, il faut le refroidir chaque fois jusqu'à 0°.

L'éther chlorhydrique est incolore. Il a une saveur forte, légèrement sucrée, alliacée, non désagréable, et une odeur éthérée, forte, pénétrante et légèrement alliacée. D'après *Thenard*, sa densité est de 0,774 à + 5°. *Gehlen* assure que son poids spécifique varie, suivant le mode de préparation, de 0,805 à 0,845. D'après *Pierre*, il est 0,92133 à 0°. Il bout à + 11°, sous une pression de 0^m,758. A — 32°, il est encore parfaitement fluide.

Lorsqu'on l'enflamme à l'issue d'une ouverture fine, il brûle avec une flamme vert émeraude, sans laisser déposer de suie, et en répandant une odeur forte d'acide chlorhydrique; mais lorsque la quantité de gaz enflammé est plus grande, il brûle avec une flamme jaune verdâtre fuligineuse.

D'après *Thenard*, l'eau absorbe un volume égal au sien de cet éther à l'état de gaz; ou, suivant *Gehlen*, il en dissout $\frac{1}{50}$ de son poids. La dissolution a une saveur éthérée, forte et douceâtre; la teinture de tournesol et le nitrate argentique n'y décèlent point la présence de l'acide chlorhydrique. Cet éther se dissout en toutes proportions dans l'alcool; la dissolution ne précipite pas de suite les sels argentiques.

Le chlorure éthylique s'unit à l'éther, aux graisses et aux huiles volatiles; il dissout le soufre et le phosphore. D'après des analyses concordantes, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	37,273
Hydrogène.....	10	7,740
Chlore.....	2	54,987

Poids atomique : 806,10. Formule : $C^4 H^{10} Cl^2$. La densité de

sa vapeur a été trouvée = 2,219. D'après le calcul, elle est 2,228, en admettant que 2 volumes de gaz chloré se combinent, sans condensation, avec 2 volumes de gaz éthylique. — J'ai dit plus haut que 1 atome d'éthyle représentait, soit 1 volume, soit 2 volumes de vapeur d'éthyle. Le poids spécifique du chlorure éthylique montre qu'il faut opter pour ce dernier cas, car autrement il aurait fallu admettre une condensation tout à fait exceptionnelle dans de pareilles circonstances.

En conduisant du chlorure éthylique en vapeur dans du chlorure stannique anhydre, le premier est absorbé, et il en résulte une masse saline boursouflée, solide, d'où l'eau sépare l'éther chlorhydrique, qui, si la température est à + 11°, s'en va avec effervescence à l'état de gaz.

Transformations du chlorure éthylique. 1. Action d'une *température élevée.* Conduit à l'état de vapeur à travers un tube chauffé jusqu'au rouge obscur, l'éther chlorhydrique se décompose, suivant *Thenard*, en volumes égaux de gaz acide chlorhydrique et de gaz oléfiant. Si le tube est rouge blanc, le gaz oléfiant se décompose aussi; il se dépose du charbon dans le tube, et on obtient beaucoup de gaz carbure tétrahydrique.

2. Action du *chlore.* Nous en parlerons avec détail à propos des autres espèces d'éther. Ici, nous ferons seulement remarquer qu'en versant le chlorure éthylique goutte à goutte dans un flacon rempli de gaz chlore, et l'exposant aussitôt à la lumière du soleil, il se fait une explosion comme pour le mélange de gaz chlore et de gaz hydrogène.

3. Action des *acides.* L'*acide sulfurique* absorbe, sans altération, la vapeur du chlorure éthylique; mais à chaud, il y a décomposition; il se dégage du gaz acide sulfureux et du gaz élayl. L'*acide nitrique* absorbe la vapeur du chlorure éthylique, et forme ainsi du nitrite éthylique, de l'acide chlorhydrique et du chlore libre.

4. La *potasse caustique* le décompose difficilement dans l'eau, et rapidement dans l'alcool; il se précipite du chlorure potassique, et l'eau sépare de l'éthérol provenant de l'alcool. Pendant que l'équivalent de chlore se combine avec 1 atome de potassium, il s'élimine 1 atome d'oxygène qui s'unit à 1 équivalent d'hydrogène de l'éthyle pour former de l'eau, de sorte que de $C^4 H^{10}$, il reste $C^4 H^8$. — L'*ammoniaque caustique* produit la même

transformation : l'ammoniaque se change aux dépens de l'éthyle en ammonium, d'où résultent 1 atome de sel ammoniac et 1 atome d'éthérol.

En faisant passer de la vapeur de chlorure éthylique à travers un tube incandescent contenant un mélange d'hydrate potassique solide et de chaux éteinte, on obtient du chlorure potassique, un peu d'eau, et du gaz élayl pur ($C^2 H^4$) qui se dégage.

Bromure éthylique (éther bromhydrique), Ae Br. Cet éther a été découvert par *Sérullas*, qui le prépare de la manière suivante : On introduit dans une cornue de verre tubulée 40 parties d'alcool de 0,84, et 1 partie de phosphore, et on verse dans ce mélange, goutte à goutte, 7 à 8 parties de brome. Le phosphore et le brome se combinent instantanément avec dégagement de chaleur, et bientôt il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique. Ce dernier donne naissance à de l'éther dès qu'on soumet le mélange à la distillation, et cet éther passe avec de l'alcool dans le récipient, qui doit être refroidi. Au moyen de l'eau, on sépare l'éther de l'alcool, et on le traite ensuite par une faible solution de potasse, pour le débarrasser de l'acide qu'il peut contenir. L'éther bromhydrique est incolore, d'une odeur et d'une saveur pénétrantes et éthérées.

Selon *Pierre*, il a pour poids spécifique 1,4329 à 0°. Il bout à + 40°,7, sous 0^m,757 de pression. Quand on le distille, il ne commence à bouillir qu'à + 50°, et même un peu au-dessus. Mais, dès qu'il est entré en ébullition, le thermomètre tombe à + 40°,7, et s'y maintient constant jusqu'à la fin. A — 32°, il est encore fluide. On le conserve le mieux sous l'eau. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

D'après des analyses concordantes, l'éther bromhydrique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	22,05
Hydrogène.....	10	4,58
Brome.....	2	73,37

Poids atomique : 1362,50. Formule : $C^4 H^{10} Br^2$. La densité de sa vapeur est, d'après les expériences de *Marchand*, 3,754. 2 volumes de vapeur de brome et 2 volumes de vapeur d'éthyle

combinés sans condensation, en 4 volumes, donnent une densité = 3,7655.

Les transformations de cet éther sont analogues à celles de l'éther chlorhydrique.

Iodure éthylique (éther iodhydrique), Ae I. Il a été découvert par *Gay-Lussac*. On l'obtient, soit en distillant un mélange d'alcool et d'acide iodhydrique liquide de 1,7 densité, soit en introduisant dans une cornue, 2 $\frac{1}{2}$ parties de phosphure d'iode, versant dessus 1 partie d'alcool de 0,845, et distillant le tout à une douce chaleur. Quand le phosphure n'est pas saturé d'iode, on peut en ajouter encore un peu au mélange précédent. En versant une nouvelle portion d'alcool sur le résidu d'iode qui reste dans la cornue, on obtient, par une seconde distillation, une nouvelle quantité d'éther.

La préparation de cet éther peut se simplifier de diverses manières. On dissout de l'iode dans de l'alcool de 0,85 densité, on y introduit du phosphore, et on maintient la liqueur froide. Dès qu'elle est devenue incolore, on y introduit de nouveau du phosphore, et on l'y laisse jusqu'à décoloration. On continue d'opérer ainsi jusqu'à ce qu'on ait obtenu la quantité d'éther que l'on désire. On distille ensuite la liqueur, et, en traitant le produit de distillation par l'eau, on sépare l'iodure éthylique. Ce procédé est facile; il faut seulement avoir soin que le mélange ne s'échauffe pas trop. Selon *E. Kopp*, on peut ainsi unir tout l'iode à l'éthyle. Dans le résidu de la distillation, qui contient de l'acide phosphorique, du biphosphate éthylique et un peu d'acide iodhydrique, on trouve une poudre rouge : *Kopp* la regarde comme du phosphore rouge, parce qu'en la soumettant à la distillation sèche, il avait obtenu, outre un peu de phosphide hydrique passé avec le phosphore, un résidu d'acide phosphorique qui ne dépassait pas 7 pour cent, ce qui montre cependant qu'il était mêlé de $\frac{1}{2}$ pour cent de phosphore.

Marchand prépare l'iodure éthylique de deux manières différentes : 1. On met dans un flacon 200 à 300 grains d'alcool anhydre et 50 grains d'iode, qui n'a pas besoin d'y être dissous. On y introduit ensuite un morceau de phosphore fixé à un fil de platine qui lui-même est adapté, par l'autre bout, à un bouchon de liége : il faut avoir soin que le phosphore arrive dans la solution sans être en contact avec l'iode dissous, car autrement la masse s'échauffe-

rait et il se formerait de l'iodure phosphorique rouge brun. On bouche le flacon hermétiquement. Pendant que le phosphore se dissout insensiblement, il se produit des iodates. Dès que la liqueur est devenue incolore, on en retire le phosphore, on y ajoute une nouvelle quantité d'iode, et on introduit de nouveau le phosphore porté à l'extrémité d'un fil de fer. On voit par là que c'est la méthode de *Kopp*, mais disposée plus commodément : en agitant l'iode de temps en temps avec précaution, on hâte la dissolution, et par conséquent l'opération.

2. On obtient cet éther en plus grande quantité et en moins de temps, en remplissant un flacon jusqu'aux cinq dixièmes d'alcool tenant en dissolution 2 pour cent d'iode. On y met ensuite du phosphore (20 parties sur 100 parties d'alcool), et on bouche le flacon. Dès que la liqueur est décolorée, on en déverse assez pour dissoudre 2 parties d'iode, et on introduit cette solution dans un flacon. On répète cette opération à plusieurs reprises; au bout de trois jours on a ainsi employé 66 parties d'iode pour 100 parties d'alcool. La liqueur devient à la fin huileuse, et dissout tant de phosphore qu'elle fume à l'air; ce qu'on évite facilement en ajoutant, pendant la distillation, un peu d'alcool à l'iode dissous, jusqu'à ce que la couleur ne disparaisse plus. Le phosphore restant est, comme l'a dit *Kopp*, couvert d'une couche de phosphore rouge; mais celui-ci ne se produit que lorsque la solution commence à être très-concentrée. Quand on a distillé les quatre cinquièmes de la liqueur, tout l'iodure éthylique a passé. La liqueur qui reste est très-acide, et contient, outre les acides déjà nommés, un iodacide organique qui, même à l'état de sel, ne tarde pas à être décomposé.

Si, avant la distillation pour séparer le phosphore, on a ajouté l'iode en excès, l'éther iodhydrique, séparé par l'eau, contiendra de l'iode libre, qu'on enlève facilement par l'agitation avec le mercure.

L'éther iodhydrique est un liquide incolore, et d'une odeur éthérée, pénétrante. A + 22°,3, sa densité est de 1,9206. D'après *Pierre*, il a pour densité 1,97546 à 0°, et bout à 70°, sous une pression de 0^{m},7517. Il n'est pas inflammable; versé goutte à goutte sur des charbons ardents, il répand des vapeurs pourprées. Il est peu soluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après le calcul, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	15,418
Hydrogène.....	10	3,202
Iode.....	2	81,380

Poids atomique : 1948,87. Formule : $C^4H^{10}I^2$. La densité de sa vapeur est, d'après *Gay-Lussac*, 5,409. D'après le calcul, elle est 5,3863, en admettant que 2 volumes de vapeur d'iode se combinent, sans condensation, avec 2 volumes de vapeur d'éthyl.

Transformations de l'iodure éthylique. Conduit, sous forme de vapeur, à travers un tube incandescent, l'iodure éthylique se décompose en iodure élaylique, en gaz élayl et en hydrogène, comme je le ferai voir à l'article *Iodure élaylique.* Il devient rouge sous l'influence de l'air, mais il ne brunit pas. Les alcalis le décolorent, et le mercure même lui enlève l'iode libre qui le colore. Le potassium s'y conserve sans subir d'altération ; mais il s'enflamme si on le chauffe dans sa vapeur; l'acide sulfurique concentré, au contraire, le décompose rapidement. La potasse, l'acide nitrique et le chlore l'attaquent à peine.

Fluorure éthylique, Ae F. On l'obtient, d'après *Reinsch*, en distillant, dans un vase de platine, du spath fluor silicé avec de l'acide sulfurique concentré, et recevant le fluoride silicique dans de l'alcool anhydre refroidi. On distille ensuite un quart de cet alcool dans un vase de platine ou de plomb, et on recueille le produit de la distillation dans un vase de même métal. L'eau précipite ensuite le fluorure éthylique. C'est un liquide mobile, très-volatil, dont l'odeur rappelle celle du raifort. Il brûle avec une flamme bleue et avec dégagement d'acide fluorhydrique. On ne doit pas le conserver dans un flacon de verre ; car celui-ci ne tarderait pas à se tapisser de fluorure silico-potassique. Selon *Reinsch*, il se forme de l'alcool ; or, ceci n'est pas possible lors même que l'éther serait aqueux, à moins que l'oxygène de l'acide silicique et de la potasse ne soit séparé à l'état de gaz. Il se produit donc de l'éthérole ou de l'élayl.

Le fluorure éthylique se compose, d'après le calcul, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	50,221
Hydrogène.	10	10,430
Fluor.	2	39,349

Poids atomique : 598,32. Formule : $C^4 H^{10} F^2$.

Cyanure éthylique (éther cyanhydrique), Ae Cy. Il a été découvert par *Pelouze*. On l'obtient en chauffant, dans un vase distillatoire, un mélange sec de parties égales de sulfate éthylo potassique et de cyanure de potassium.

Le produit que l'on retire ainsi doit être rectifié, à une chaleur modérée, sur du chlorure calcique. C'est un liquide incolore, d'une odeur d'ail insupportable. Il bout à + 82°. Sous une pression de $0^m,757$, son poids spécifique est de 0,787 à + 15°. Il est inflammable, se mêle en toute proportion avec l'alcool et l'éther, et ne se dissout que très-peu dans l'eau. Voici comment il se produit : L'oxyde d'éthyle est réduit par le potassium : il se forme d'un côté de la potasse, qui reste combinée avec le second atome d'acide sulfurique du sulfate double, et de l'autre du cyanure d'éthyle qui distille, et ces solutions ne sont pas précipitées par le nitrate argentique. Il exerce une action vénéneuse sur les animaux. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	6	65,495		
Hydrogène.	10	9,067	Éthyl.....	52,73
Nitrogène..	2	25,438	Cyanogène.....	47,27

Poids atomique : 688,18. Formule : $C^4 H^{10} + C^2 N^2$. La densité de sa vapeur est, d'après les expériences de *Pelouze*, 1,928. D'après le calcul, elle est 1,90164, en admettant que 2 volumes de gaz cyanogène se combinent, sans condensation, avec 2 volumes de gaz éthyl.

Rhodanure éthylique (éther sulfocyanique, sulfocyanure éthylique), Ae Rh. On l'obtient, selon *Cahours*, en distillant un mélange de sulfate éthylopotassique et de rhodanure potassique en

solutions concentrées : le rhodanure éthylique passe avec les vapeurs aqueuses sous forme d'un liquide jaunâtre : on le lave à l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le rectifie séparément.

C'est un liquide clair, incolore, d'une odeur alliacée, d'une densité de 1,020 à + 16°, et bouillant à + 146°. Il est insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique, médiocrement concentré, le dissout facilement à chaud, et le dépose intact par le refroidissement.

D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	6	41,363		
Hydrogène.	10	5,726		
Nitrogène..	2	16,066	Éthyl.....	33,301
Soufre....	2	36,845	Rhodan.....	66,699

Poids atomique : 1089,68. Formule : $C^4H^{10} + C^2N^2S^2$. *Cahours* trouva la densité de la vapeur = 3,018. D'après le calcul, elle est 3,0113, en admettant que 2 volumes = 1 équivalent de rhodanure se combinent, sans condensation, avec 2 volumes d'éthyl.

Le rhodanure éthylique peut être bouilli avec l'hydrate potassique dans l'eau, sans qu'il y ait décomposition. Mais, dans l'alcool, il se dégage, par l'ébullition, de l'ammoniaque et du sulfhydrate éthylique. La liqueur, dans la cornue, renferme du carbonate potassique, mais pas de rhodanure de potassium. L'éthyl n'a donc pas échangé le rhodan contre l'oxygène de la potasse, mais le rhodan a été décomposé, aux dépens de l'eau, en acide carbonique et en ammoniaque. Par contre, le rhodanure, chauffé avec $\dot{K}$, se change directement en sulfure éthylique et en rhodanure potassique.

TRANSFORMATIONS DES ÉTHERS PAR LES CORPS HALOGÈNES.

L'éther simple aussi bien que les éthers composés échangent l'hydrogène ordinairement contre le même nombre d'atomes d'un corps halogène, et donnent ainsi naissance à des combinaisons fort remarquables. La plupart de ces expériences ont été faites avec le chlore, parce que son emploi est le moins coûteux. L'opération se divise en deux périodes : dans l'une, au contact de la lu-

mière diffuse, l'échange s'arrête à un certain nombre d'atomes d'hydrogène; dans l'autre, à la lumière directe du soleil, la transformation ne s'arrête que lorsque tout l'hydrogène a été remplacé par du chlore, et qu'il ne reste plus qu'une combinaison de carbone, de chlore et d'oxygène. Mais, dans ce dernier cas, il arrive souvent que le carbone s'en va en partie, avec l'acide chlorhydrique, à l'état d'acide carbonique et d'acichloride carbonique, en sorte qu'il ne reste plus qu'une combinaison de carbone et de chlore.

Ces faits ont été longtemps invoqués en faveur de la *théorie métaleptique* ou de *substitution*. D'après cette théorie, on suppose que le chlore joue le même rôle que l'hydrogène, auquel il se substitue atome pour atome, et qu'il en résulte des éthers appelés *monochloré*, *bichloré*, *trichloré*, etc., suivant la proportion de chlore substitué. Cette explication était commode, en ce qu'elle n'exigeait pas de recherches sur la composition rationnelle du produit; elle était ainsi déterminée d'avance : c'était un oxyde éthylique, formé de $C^4Cl^{10}O$, et d'un acide dont l'hydrogène était plus ou moins complétement remplacé par du chlore. Mais la théorie métaleptique ne tarda pas à se trouver en défaut relativement à la nature de ces produits de transformation qui ne pouvaient plus être assimilés à des combinaisons éthyliques, et le nom d'*éthers chlorés* n'impliquait plus qu'une idée empirique.

Parmi les chimistes qui se sont occupés de ce sujet, *Malaguti* s'est surtout distingué par le grand nombre d'expériences qu'il a faites : le premier il a compris et ouvertement déclaré que les produits de substitutions n'étaient pas des éthers. *Regnault* et *Cahours* entreprirent aussi à cet égard des recherches nombreuses et détaillées; et parmi les chimistes actuels, il y en a à peine un qui ne s'en soit pas occupé. Beaucoup de ces produits de transformation ont été décrits déjà dans le tome I, aux articles *Acichlorides de carbone* et *Radicaux* des acides oxalique, formique et acétique. Dans ces dernières années, on en a découvert beaucoup d'autres qui auraient dû y trouver leur place, et que je vais décrire ici.

Après que, dans un composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, tout l'hydrogène a été remplacé par du chlore, il ne reste plus qu'une combinaison de carbone, de chlore et d'oxygène. Comment faut-il alors envisager cette combinaison?

Les partisans de la métalepsie admettent des types, et ne se soucient pas du reste. Le nouveau produit appartient, selon eux, au même type que le produit qui lui a donné naissance. Ils rejettent entièrement la théorie électrochimique, et le principe dualistique, d'après lequel les corps élémentaires sont, dans un composé donné, groupés deux à deux, l'un électropositif, l'autre électronégatif. Cette manière de voir, si facile à comprendre pour les combinaisons inorganiques, n'est pas aussi démontrable pour les composés organiques.

D'après les principes que j'ai essayé de faire valoir dans le tome V, il faut envisager une semblable combinaison de carbone, de chlore et d'oxygène, conformément à la doctrine dualistique. Quelque théorie qu'on adopte, cette combinaison n'appartient plus à la chimie organique: elle est tout à fait du ressort de la chimie minérale.

On rencontre beaucoup de ces composés dans la nature inorganique. Tels sont les chlorobases, les acichlorides. Les produits $\mathrm{Pb\,Cl} + \dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$, $\mathrm{Pb\,Cl} + 2\,\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$, $\mathrm{Pb\,Cl} + 3\,\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}$, $\mathrm{Fe\,Cl^3} + \ddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$, $2\,\ddot{\mathrm{C}}\mathrm{r} + \mathrm{Cr\,Cl^3}$, sont des combinaisons à l'égard desquelles il ne peut pas y avoir deux manières de voir. La même chose est vraie pour les combinaisons du carbone avec le chlore et l'oxygène, qui sont des chlorures de carbone unis à des oxydes de carbone. Or, comme le carbone existe dans deux états différents, savoir, comme radical de l'acide carbonique, = *radicale carbonicum*, et comme radical de l'acide oxalique, = *radicale oxalicum* (oxalyl), il y a aussi une différence essentielle entre les oxy- et les acichlorides, qui se manifeste surtout par l'action des alcalis.

A la lumière diffuse, comme nous l'avons dit déjà dit, tout l'hydrogène n'est pas remplacé : le chlore et l'oxygène sont combinés avec un radical composé, souvent avec l'acide qui existe dans l'éther. Mais quelquefois aussi le produit est une combinaison d'oxychloride ou d'acichloride avec des radicaux, tels que l'acétyl, le formyl et l'oxalyl. Pour obtenir 1 atome du produit de transformation, il faut tantôt 1 atome d'éther, tantôt 2 atomes, ou le plus ordinairement 3 atomes. Ceci est important à noter; car les partisans de la théorie de substitution avaient admis que le produit de transformation avait le même nombre d'atomes élémentaires que l'éther d'où il provenait; c'est pourquoi il leur était impossible d'arriver à une composition rationnelle.

Le nombre de ces oxychlorures et acichlorures de carbone avec les radicaux des acides oxalique, formique et acétique, ne saurait être indéfini; mais il dépasse de beaucoup le nombre de ces combinaisons qu'on aurait pu se procurer par la voie exclusivement inorganique. D'ailleurs, dans les cas où il y a plusieurs radicaux en jeu, il n'est pas facile, sinon impossible, de savoir lequel se trouve uni à l'oxygène ou au chlore, ni si l'acide d'un radical est uni au chloride d'un autre, ni enfin (ce qui paraît arriver souvent) si la combinaison est formée des acichlorides de deux radicaux.

Voici les moyens que nous avons pour nous faire une idée de la composition rationnelle des oxy- et des acichlorides : 1° L'action des *alcalis caustiques* (potasse et soude), soit dans l'eau, soit dans l'alcool. Les acides s'unissent à l'alcali, et les chlorides échangent le chlore contre l'oxygène de l'alcali, d'où un acide qui se combine avec l'alcali. Quelquefois un de ces chlorides se précipite, surtout quand il y a décomposition d'eau. 2° L'action de l'*ammoniaque*, qui donne naissance, soit à des acides, soit à des sels ammoniques. 3° L'action de l'*alcool*, d'où résultent de l'acide chlorhydrique, du chlorure éthylique et des éthers, avec les acides déjà existants ou résultant d'un échange d'oxygène pour du chlore. Ces diverses méthodes de transformation conduisent d'ordinaire au même résultat. Cependant quelquefois la décomposition dans l'alcool indique un autre groupement des éléments que la transformation à l'aide de l'hydrate potassique. Mais, dans le doute, il vaut mieux s'abstenir que de se prononcer. 4° La distillation sèche, ou le passage de vapeurs à travers un tube incandescent, peut aussi faire connaître le mode de composition d'un corps : les éléments, inégalement volatils, se séparent, et ne se combinent plus entre eux.

Dans quelques cas, l'action du chlore ou du brôme sur un éther composé se borne à la formation d'un chloracide qui s'unit à l'oxyde éthylique intact. Les produits de ce genre ont déjà été décrits : ils n'appartiennent pas à cette catégorie.

Action du chlore sur l'éther. α. A la lumière diffuse (lumière du jour), l'éther anhydre absorbe le gaz chlore avec tant de violence, que la masse s'échauffe souvent trop fortement : il faut donc, dès le commencement, entourer le verre d'un mélange de glace et d'eau. Après qu'une certaine partie de chlore a été absorbée, on chauffe doucement, pour hâter un peu l'opération; et à la fin on pousse la température jusqu'à + 90°. Le produit contient beau-

coup d'acide chlorhydrique, qu'on expulse en le chauffant dans un vase ouvert de + 130° à + 140°. Il reste alors ce que les chimistes français appellent *éther chloré*, auquel ils donnent la formule : $C^4H^6Cl^4O$. Nous l'avons décrit, tome I, page 676, sous le nom d'*aci-bichloride acétique*.

β. *A la lumière directe du soleil.* Selon *Malaguti*, on fait le mieux cette expérience à une température basse, à l'air libre, et en y faisant tomber directement les rayons du soleil. On peut employer pour cela de l'aci-bichloride acétique, déjà obtenu précédemment. Lorsque tout l'hydrogène a été remplacé par du chlore, on a un produit que *Regnault* appelle *éther perchloré*, et que nous nommerons *aci-quinquéchloride oxalique*, déjà décrit dans le tome I. Pendant la préparation, tous les cinq atomes de chloride oxalique, $= \text{Ꞓ}\,Cl^2$, ne peuvent se maintenir en combinaison : ils se séparent avant que tout le biacichloride acétique ait échangé son hydrogène ; et si l'on fait agir la lumière solaire et le chlore trop longtemps sur l'aci-quinquéchloride oxalique, l'acide oxalique anhydre qui s'y trouve se détruit de manière à donner naissance à $\text{Ꞓ}\,Cl^2$ et $3\,\dddot{C}$, résultant de $2\,\dddot{\text{Ꞓ}}$, et à ne laisser que le chloride oxalique. *Malaguti* conseille donc d'arrêter l'opération dès qu'il commence à se manifester du chloride oxalique libre.

Aci-quinquéchloride oxalique, $\dddot{\text{Ꞓ}} + 5\,\text{Ꞓ}\,Cl^2$. On pourrait le considérer comme une combinaison de 1 atome d'acide trichloroxalique et de 4 atomes de chloride oxalique $= (\dddot{\text{Ꞓ}} + \text{Ꞓ}\,Cl^2) + 4\,\text{Ꞓ}\,Cl^2$. Aux expériences de *Regnault*, décrites dans le tome I, *Malaguti* en a ajouté d'autres que nous allons ici mentionner. Ce produit a pour poids spécifique 1,900 à + 14°,5 ; il fond à + 60°, et se décompose à + 300°, au-dessous du point d'ébullition. Il cristallise en octaèdres réguliers. Les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique ne l'attaquent presque pas. Chauffé avec le potassium, il détonne violemment à + 240°. La potasse, tant dans l'eau que dans l'alcool, l'attaque à peine. Il en est de même de l'ammoniaque.

Produits de transformation. A. *Action de la chaleur.* A + 300°, il entre en ébullition, et se décompose, d'après *Malaguti*, en 1 atome ou 43,25 pour cent d'aci-bichloride oxalique qui distillent, et 3 atomes ou 56,75 de chloride oxalique qui restent. Une petite quantité de ce dernier est entraînée par les vapeurs du premier. Il faut donc

purifier le produit de la distillation en le rectifiant dans un bain d'huile maintenu à + 120°. Le produit est pur lorsqu'un échantillon se dissout peu à peu complétement dans l'eau : s'il y avait du chloride oxalique, il resterait non dissous.

L'*acibichloride oxalique*, $\ddot{\mathrm{C}} + 2\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3$ (*chloraldéhyde*, *chlorure de chloroxethose* de *Malaguti*), est un liquide incolore qui fume à l'air par suite de la décomposition de sa vapeur à l'humidité ; il répand une odeur suffocante, insupportable ; il excite sur la langue une sensation d'abord de sécheresse, puis de brûlure, et y laisse une tache blanche comme l'acide trichloroxalique. Son poids spécifique est 1,603 à + 18°. Il ne réagit pas sur du papier de tournesol bien sec, tandis qu'il réagit presque aussitôt sur du papier de tournesol humide. D'après l'analyse de *Malaguti*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	13,216
Chlore.....	12	77,987
Oxygène.....	3	8,797

Poids atomique : 1136,80. Formule : $\mathrm{C}^2\,\mathrm{O}^3 + 2\mathrm{C}^2\,\mathrm{Cl}^6$. La densité de sa vapeur a été trouvée = 6,32. D'après le calcul, elle est 6,284, en supposant que 1 atome est égal à 2 volumes d'acide oxalique (ce que *Regnault* a démontré pour le chloride), et que ces 2 volumes d'acide oxalique se sont combinés, sans condensation, en 2 volumes de chloride oxalique.

Nous avons dit, dans le tome I, que le perchloride carbonique, que nous appelons ici chloride oxalique, a, d'après les expériences de *Regnault*, deux modifications, dans l'une desquelles son atome équivaut à 2 volumes. C'est celle que nous avons ici en combinaison avec l'acide trichloroxalique, et qui résulte de l'action du chlore sur plusieurs combinaisons éthérées. L'atome de la seconde modification est, d'après *Regnault*, 4 volumes. Celle-ci, on ne l'obtient qu'en laissant passer du perchloride carbonique, $\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2$, en vapeur, à travers un tube de porcelaine légèrement incandescent, et rempli de fragments de verre : il se développe du gaz chlore, et le perchlorure se sublime en cristaux qui ressemblent à ceux du chloride oxalique. Très-probablement, dans l'un de ces états allotropiques il y a l'oxalyl, et dans l'autre, le car-

bone, comme radical, ce qui expliquerait la différence de la densité de la vapeur.

Au reste, l'acichloride oxalique existe encore dans une autre modification moins volatile que la précédente, et qui est un produit de transformation du trichloroxalate et de l'acétate éthyliques. Nous le décrirons à l'article *Transformation du trichloroxolate éthylique par le chlore.*

Transformations de l'acibichloride oxalique. 1. *Action de l'eau.* Il s'y dissout lentement, mais complétement. La solution est acide, et donne, par l'évaporation, de l'acide chlorhydrique libre, et il se dépose à la fin de l'acide trichloroxalique hydraté en cristaux. De 2 atomes $\dddot{C} + 2C\,Cl^3$ proviennent 3 atomes $\dddot{C}\,C\,Cl^3$ et 3 équivalents d'acide chlorhydrique : 1 atome de $C\,Cl^3$ a échangé son chlore contre de l'oxygène, et s'est converti en acide oxalique.

2. L'*ammoniaque*, tant liquide qu'à l'état de gaz, le transforme immédiatement en sel ammoniac et en trichloroxamide, qui restent après l'évaporation. L'éther dissout la trichloroxamide et laisse le sel ammoniac.

3. Le *phosphide hydrique*, $P\,H^3$, le change, d'après *Cloez*, en un corps cristallin. Dans chaque atome d'acibichloride oxalique, l'équivalent de chlore est changé par 1 équivalent d'hydrogène en acide chlorhydrique, pendant que 1 équivalent de $P\,H^2$ prend la place du chlore, d'où la combinaison : $C^4\,H^4\,P^2\,Cl^6\,O^2$. De 2 atomes d'acibichloride oxalique résultent 3 atomes de la nouvelle combinaison que *Cloez* appelle *chloracétyphide*, et que nous nommerons *phosphorhydrure chloroxalique*. *Cloez* la considère comme de la trichloroxamide $= N\,H^3\,\dddot{C} + C\,Cl^3$, où N a été remplacé par P; de là : $P\,H^2\,\dddot{C} + C\,Cl^3$. Ce fait est d'autant plus remarquable, que nous connaissons des combinaisons de $P\,H^3$ avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide iodhydrique, où $P\,H^3$ se comporte comme $N\,H^3$. Peut-être est-ce là le type de toute une série de composés analogues.

Le phosphorhydrure chloroxalique forme de petites écailles cristallines, légères, incolores, d'une faible odeur alliacée, et d'une saveur un peu amère. Il se conserve à l'air. Il n'est pas volatil, et se détruit par la chaleur, en laissant du charbon et de l'acide phosphorique. Il est insoluble dans l'eau, et très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

4. L'*acide sulfurique concentré* change l'acibichloride oxalique, avec production de chaleur, en acide chlorhydrique et en trichloroxalate éthylique précipitable par l'eau.

B. Action du *sulfure potassique*, $\dot{K}$. En dissolution dans l'alcool, il décompose l'aci-quinquéchloride à la température de l'ébullition, avec production de chlorure potassique. L'oxalyl, en perdant du chlore, n'abandonne pas la combinaison : il se partage le chlore et l'oxygène avec le reste, et donne ainsi naissance à un oxychlorure inférieur, que *Malaguti* appelle *chloroxethose*, et que nous nommerons :

Oxytrichlorure oxalique, $\ddot{\mathrm{C}} + 3\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2$. On le prépare de la manière suivante : On chauffe jusqu'à la température de l'ébullition un mélange de 50 parties de sulfure potassique, $\dot{K}$, 16 parties d'aci-quinquéchloride oxalique, et 200 parties d'alcool de 0,95 : l'aci-quinquéchloride oxalique se dissout peu à peu avec formation de chlorure potassique. Après que tout s'est dissous, on laisse la liqueur refroidir, et on la mêle avec de l'eau qui sépare le produit nouveau, dissous dans l'alcool, en mélange avec un peu d'aci-quinquéchloride oxalique non décomposé : pour détruire ce dernier, on y ajoute la moitié autant de sulfure potassique et d'alcool que la première fois, et par le refroidissement on précipite de nouveau par l'eau. Le produit contient alors du soufre, et il a une odeur alliacée due à une huile volatile qui a tout l'aspect de l'huile d'ail. Par l'ébullition avec la lessive potassique, on dissout le soufre libre, et par l'acide nitrique on détruit l'huile volatile. Le résidu, on le lave bien à l'eau, on le distille avec l'eau une couple de fois, et on le dessèche sur du chlorure calcique.

L'oxytrichlorure oxalique est un liquide incolore qui a une saveur douceâtre, et l'odeur de l'acide spireux. Sa densité est 1,654 à + 21°, et il bout à + 210°. La plus grande partie distille sans altération, mais il finit par jaunir, et laisse un peu de charbon. Le produit de la distillation est pur après le lavage. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Il absorbe l'oxygène de l'air : il faut le recouvrir d'eau, et le conserver dans un flacon bien rempli et bouché. Dans l'eau, il n'est pas attaqué par les acides ou les alcalis. D'après l'analyse de *Malaguti*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	17,366
Chlore.....	12	76,855
Oxygène.....	2	5,779

Poids atomique : 1730,32. Formule : $C^2 O^2 + 3C^2 Cl^4$.

Transformations. a. L'oxytrichlorure oxalique absorbe l'*oxygène* de l'air; il en condense l'humidité, et se change en acides trichloroxalique et chlorhydrique. On n'a pas examiné les autres produits. *b.* Il absorbe, à la lumière solaire, le *chlore sec.* 3 atomes de $\ddot{C} + 3C\,Cl^3$ donnent naissance à 2 atomes d'aci-quinquéchloride oxalique. *c.* Par le gaz chlore humide ou par le chlore sous l'eau, avec le concours de la lumière directe du soleil, il se change en partie en acide trichloroxalique, en partie en aci-quinquéchloride oxalique : ce dernier, par l'action prolongée de la lumière du soleil, se change en grande partie en acide trichloroxalique, avec séparation de chloride oxalique libre. *d.* Il se combine avec le *brôme* anhydre, et passe à l'état d'aci-quinquéchloride oxalique : 1 atome d'acide oxalique s'y trouve combiné avec 3 atomes de chloride oxalique et 2 atomes de bromide oxalique $= \ddot{C} + 2C\,Br^3 + 3C\,Cl^3$; ou si l'on aime mieux, il se compose de 2 atomes d'aci-quinquébromide oxalique et de 3 atomes d'aci-quinquéchloride oxalique. Ce composé ressemble, par ses propriétés, tout à fait à l'aci-quinquéchloride oxalique exempt de brôme; mais le brôme y est si lâchement uni, qu'il s'en va par la distillation sèche, et laisse l'oxytrichlorure oxalique, qui ne passe qu'à une température plus élevée. *Malaguti* a nommé ce corps *bromure de chloroxethose.*

Il trouva que le même phénomène a lieu quand on fait réagir le brôme sur le chloride carbonique, $C\,Cl$, à la lumière directe du soleil. Le chloride liquide, qu'on peut aussi considérer comme du chlorure oxalique, $C\,Cl^2$, absorbe le brôme, et se change en un corps cristallin qui a toutes les propriétés du chloride oxalique. On peut le regarder comme formé de $2C\,Cl^3 + C\,Br^3$. La densité est 2,3 à + 21°. Chauffé au bain d'eau, il peut être distillé sans altération; mais chauffé rapidement jusqu'à + 200°, le brôme s'en va, et il reste du chlorure oxalique à l'état liquide.

Le sulfure potassique enlève aussi le brôme, en rétablissant le chlorure oxalique.

Le *sulfite éthylique*, exposé au chlore sec sous l'influence de la lumière directe du soleil, donne naissance à un produit liquide et à un produit cristallin. Le dernier est du chlorure oxalique, et le premier, une combinaison d'aci-quinquechloride oxalique avec du bimi-chloride sulfurique, contenant de l'acide chlorhydrique en dissolution. On ne peut pas les séparer par la distillation : ils sont noircis par l'acide sulfurique. Traité par l'eau, le liquide se change en acides sulfurique, chlorhydrique et trichloroxalique, solubles dans l'eau, et en chloride oxalique insoluble.

Oxalate éthylique. Cet éther a été étudié par *Malaguti.* L'acide oxalique n'y éprouve pas d'altération, et 3 atomes d'éther donnent, par la transformation, 1 atome d'aci-quinquéchloride oxalique, restant en combinaison avec 3 atomes d'acide oxalique. De là résulte un composé de $4\,(\ddot{\mathrm{C}} + 5\,\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3)$, qu'on peut se représenter comme formé de 3 atomes d'acichloride oxalique et de 1 atome d'aci-bichloride oxalique, $= 3(\ddot{\mathrm{C}} + \mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2) + (\ddot{\mathrm{C}} + 2\,\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3)$. On pourrait l'appeler quadraci-quinquéchloride oxalique.

On l'obtient en exposant l'oxalate éthylique, à + 100° sous l'influence de la lumière directe du soleil, à l'action du gaz chlore sec. Au bout de quelques heures, il perd du gaz acide chlorhydrique ; il s'épaissit, après 48 heures, comme un sirop ; au bout de 82 heures, il commence à se manifester des cristaux, dont la quantité augmente rapidement. On fait l'expérience avec 250 grammes d'éther oxalique ; après la formation de beaucoup de cristaux, on décante le liquide, pour le soumettre de nouveau à l'action du chlore. On exprime les cristaux entre des doubles de papier brouillard, on les broie et on les lave sur un filtre avec de l'acétate méthylique, bien exempt d'eau et d'alcool, jusqu'à ce que le liquide ait une réaction acide ; et on les exprime de nouveau. On les lave encore à plusieurs reprises, et on les exprime. On les trouve salis de fibres de papier, qu'on enlève, d'après *Malaguti*, en en mettant peu à peu 3 à 4 décigrammes au fond d'une capsule de platine, chauffée rapidement jusqu'à + 145° : les cristaux fondent et gagnent la partie la plus déclive du vase, pendant que les fibres y adhèrent. Il y a décomposition partielle ; mais si la couche

est très-mince, les produits de décomposition se subliment, et le produit fondu est incolore. Il se prend, par le refroidissement, en un gâteau de petits cristaux incolores : on les laisse pendant 48 heures dans l'eau, puis on les lave et on les dessèche dans le vide.

L'oxalate éthylique a les propriétés suivantes : C'est un liquide incolore et transparent, s'il est récemment préparé ; mais il devient peu à peu d'un blanc opaque, et cristallise en lames rectangulaires ; il est insipide, inodore, parfaitement neutre ; il fond à +144°, en subissant une décomposition partielle. Il est insoluble dans l'eau, s'humecte peu à peu à l'air humide, fume au contact de l'acide chlorhydrique et tombe à la fin en déliquium, en se changeant en acide trichloroxalique. Au reste, il se décompose instantanément par l'alcool, l'esprit de bois, l'alcool amylique, l'essence de térébenthine, et l'acétone. La décomposition s'effectue un peu plus lentement par l'éther et les différentes espèces d'éthers, très-lentement et difficilement par l'acétate méthylique. Il se décompose aussi par les alcalis, même par l'ammoniaque, tant sous forme de gaz qu'à l'état liquide.

Soumis à l'analyse, il donna toujours 0,06 à 0,17 pour cent d'hydrogène. *Malaguti* regarde ces traces d'hydrogène comme de l'impureté.

D'après l'analyse de *Malaguti*, l'oxalate éthylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	18	14,695
Chlore.....	30	72,264
Oxygène.....	12	13,041

Poids atomique : 3067,12. Formule : $4C^2 O^3 + 5C^2 Cl^6$.

Malaguti a étudié avec beaucoup de soin les transformations de ce corps. C'est lui qui a mis en lumière tout ce que nous savons à ce sujet.

1. Action du *gaz ammoniac*. Le quadraci-quinquéchloride oxalique, renfermé dans une petite cornue tubulée, à récipient également tubulé, absorbe le gaz ammoniac sec qu'on y introduit, et donne une fumée qui se dépose, sous forme d'une poussière cristalline, sur le col de la cornue, pendant qu'il se dégage par le tube un produit fétide, fumant. Après l'action terminée, le col de la cornue se trouve rempli de cristaux incolores, et l'intérieur de la

boule est tapissé d'un sublimé jaunâtre, cristallin. On dissout le tout dans un peu d'eau bouillante, d'où par le refroidissement il se dépose une grande quantité de cristaux prismatiques constituant le nouveau corps que *Malaguti* nomme *chloroxamethane*. C'est aussi une amide de l'acide trichloroxalique; mais 3 atomes de trichloroxamide s'y trouvent combinés avec 2 atomes de biacichloride oxalique, comme nous le verrons plus bas. Pour le distinguer, quant au nom, de la trichloroxamide, nous l'appellerons *chloroxalamide*. Dans l'eau mère, où la chloroxalamide jaunâtre s'est déposée, il reste du sel ammoniac, et ce n'est qu'au bout de quelques heures qu'il se dépose des globules jaunes à surface polie, très-compactes et à cassure vitreuse. On ne les obtient qu'en petite quantité; traités par la potasse, ils ne donnent de l'ammoniaque qu'à la température de l'ébullition. Ils ont probablement la composition d'une amide; mais leur trop petite quantité ne permit pas de les analyser.

Plus tard, *Malaguti* trouva plus avantageux, après l'action de l'ammoniaque sur le quadraci-quinquéchloride oxalique, de traiter le résidu par l'éther, qui dissout les acides et laisse le sel ammoniac insoluble. Après l'évaporation de l'éther, on exprima les amides entre des doubles de papier brouillard, et on les fit dissoudre dans l'eau; on décolora la solution par du charbon animal, et on en retira la chloroxamide en abondance. L'eau mère en fournit une nouvelle quantité, mais en mélange avec l'amide indiquée qui cristallisait en grains aplatis. La dernière eau mère contenait un corps amorphe qui, traité par l'hydrate calcique, développa de l'ammoniaque, et qui paraissait être un sel ammonique.

Propriétés de la chloroxalamide. Elle cristallise en prismes, d'une saveur d'abord douceâtre, puis sucrée, fond à + 134°, et se sublime si facilement, qu'on ne saurait la faire fondre dans un vase un peu large. La masse fondue est un liquide clair, cristallin, mais un peu coloré. Elle bout à + 200°. On l'a trouvée composée de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	24	16,620
Hydrogène.....	12	0,690
Nitrogène.....	6	4,839
Chlore.....	30	61,271
Oxygène.....	18	16,580

Poids atomique : 10851,56. Formule : $3 (N^2 H^4 + C^2 O^2 + C^2 Cl^6) + 2 (C^4 O^6 + C^2 Cl^6) = 3 (\bar{N} H^2 \ddot{\bar{C}} + \bar{C} \bar{Cl}^3) + 2 (\dddot{\bar{C}}^2 + \bar{C} \bar{Cl}^3)$, ou 3 atomes de trichloroxamide avec 2 atomes de biacichloride oxalique, comme nous l'avons dit plus haut.

La chloroxamide appartient, selon *de la Provostaye*, au même système rhomboédrique que l'oxaminate éthylique, avec lequel elle est isomorphe. Ce dernier contient, pour 3 atomes d'éther, 3 atomes d'oxamide, de même que 1 atome de chloroxalamide renferme 3 atomes d'oxamide. En ôtant ceux-ci à 3 atomes du premier composé et à 1 atome du dernier, on a dans les deux le même nombre d'atomes de carbone et d'oxygène; et le nombre d'atomes de l'hydrogène dans le premier est le même que celui des atomes de chlore dans le dernier. Or, s'il est vrai, comme semblent l'établir plusieurs recherches, que l'hydrogène et le chlore forment des combinaisons isomorphes, on s'explique parfaitement la cause de l'isomorphie; mais il ne s'ensuit pas que les deux corps aient la même constitution chimique, car l'isomorphie n'est qu'un phénomène mécanique de la cristallisation.

La chloroxalamide se dissout très-lentement, mais complétement, dans l'ammoniaque caustique : la trichloroxamide se change en trichloroxalate ammonique qui reste uni au biacichloride oxalique, d'où résulte un acide composé de 3 atomes d'acide trichloroxalique, combiné avec 2 atomes de biacichloride oxalique, ou avec 3 atomes d'acide oxalique, copulé à 1 atome de quadraciquinquéchloride oxalique. *Malaguti* donna à cet acide d'abord le nom d'*acide chloroxalvinique*, puis celui d'*acide chloroxethique*. Nous l'appelons *oxal-biaci-chlorido-trichloroxalique*, pour en faire comprendre en même temps la composition. Ce nom est sans doute un peu long; mais ce faible inconvénient est compensé par l'avantage d'indiquer la composition d'un corps qu'on rencontre d'ailleurs rarement (1).

Pour obtenir l'acide, on sépare d'abord l'ammoniaque par le carbonate sodique, ajouté en faible excès. On évapore ensuite lé-

(1) Nous ferons observer que la plupart des noms proposés par M. Berzelius sont intraduisibles en français. Les langues allemande et suédoise se prêtent mieux à ce que Horace appelait *sesquipedalia verba*. Quoi qu'en dise l'auteur, une pareille nomenclature pourra être sévèrement critiquée.

(*Note du traducteur.*)

gèrement la solution, et on la réduit à siccité dans le vide sur l'acide sulfurique. Après que toute l'ammoniaque a été ainsi séparée, on dissout le sel dans l'eau, et on sature la soude aussi exactement que possible par l'acide sulfurique. Si l'on en ajoute un excès, il faut l'enlever par l'eau de baryte; puis on évapore la liqueur, d'abord au bain-marie, puis dans le vide sur l'acide sulfurique, jusqu'à siccité. On extrait l'acide libre en épuisant le résidu par l'alcool anhydre, et évaporant la liqueur, d'abord à l'air, puis dans le vide.

Le produit ainsi obtenu est un tissu irrégulier d'aiguilles incolores, très-fusibles, d'une saveur brûlante; il détermine sur la langue une tache blanche, et enflamme la peau : la tache blanche s'entoure d'un anneau rouge, très-douloureux. Sous ce rapport, il ressemble à l'acide trichloroxalique. Il est si déliquescent qu'il est presque impossible de le porter de la capsule d'évaporation dans un verre, sans qu'une grande partie ne tombe en déliquium. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il décompose les carbonates, et forme, avec les bases, des sels particuliers très-solubles. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	24	16,556
Hydrogène....	6	0,344
Chlore.....	30	61,061
Oxygène.....	24	22,039

Poids atomique de l'acide hydraté : 10889,52. Formule : $3\,\dot{H}\,\dddot{C}\,\cancel{C}\,\cancel{Cl}^3 + 2\cancel{C}^2\,\cancel{C}\,\cancel{Cl}^3$, ou $3\,\dot{H}\,\dddot{C} + (4\dddot{C} + 5\cancel{C}\,\cancel{Cl}^3)$. Le poids atomique de l'acide anhydre est 10552,08. C'est un acide tribasique, dans lequel 3 atomes d'eau sont remplacés par 3 atomes de base. On n'en a pas étudié les sels.

2. *Quadraci-quinquéchloride oxalique* avec l'*ammoniaque liquide.* L'action est si violente, qu'il ne faut ajouter l'acichloride à l'ammoniaque qu'en très-petites portions. A chaque portion qui tombe on entend un sifflement, comme si l'on y plongeait un fer incandescent. L'acichloride se détruit en déposant un corps blanc, peu soluble, qui est un mélange d'oxamide et de trichloroxamide, tandis qu'il se forme, dans la liqueur, du chlorure ammonique et un sel

ammoniacal ayant pour acide l'acide au long nom. On y trouve aussi quelques traces de l'amide déjà indiquée, cristallisant en grains aplatis.

3. *Quadri-quinquéchloride oxalique* avec la *potasse caustique*. Il s'y dissout peu à peu, en se changeant en trichloroxalate potassique. En faisant bouillir la liqueur avec un grand excès de potasse, il passe du perchlorure formique à la distillation.

4. L'*alcool* décompose le quadri-quinquéchloride oxalique d'une manière complexe. Pendant la dissolution, il se manifeste un faible dégagement de gaz, dû à du gaz oxyde carbonique, mêlé d'un peu d'acide carbonique. Dans l'alcool, il se produit plusieurs espèces d'éther et un composé huileux, que *Malaguti* nomme *chloroxethide;* on la précipite par l'eau; mais comme ces éthers sont aussi précipités par l'eau, et que *Malaguti* n'a pas indiqué le moyen d'obtenir la chloroxethide pure, nos données sur ce sujet sont encore très-incomplètes.

La chloroxethide est décrite comme étant un liquide jaunâtre, d'une odeur vineuse, et d'une saveur sucrée persistante, suivie d'un arrière-goût amer. Il est tout à fait neutre; son poids spécifique est 1,3485 à + 16°,3, et son point d'ébullition à + 200°. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il s'acidifie bientôt à l'air humide.

Malaguti y trouva 62,59 pour cent de chlore pour 17 centièmes de carbone; mais il ne détermina pas les autres éléments, et, prenant ce qui manquait pour de l'oxygène, il établit la composition $C^8Cl^{10}O^7$ que ne saurait considérer comme certaine. Outre la chloroxethide, il se forme, dans l'alcool, du trichloroxalate éthylique, de l'oxalate éthylique, et du chlorure éthylique.

5. Par la *distillation sèche*, le quadraci-quinquéchloride oxalique se décompose entre + 280 et + 290° : il passe un liquide qui fume à l'air, et il se dégage un gaz. Le liquide est le biacichloride oxalique déjà décrit, et le gaz est l'acichloride carbonique, d'abord pur, puis souillé de plus en plus de gaz oxyde carbonique. De 2 atomes de quadraci-quinquéchloride oxalique proviennent 4 atomes d'acibichloride oxalique, 3 atomes d'acichloride carbonique, et 6 atomes d'oxyde carbonique.

Trichloroxalate éthylique sous l'influence du *chlore*. a. A la *lumière directe du soleil*. Cette action a été étudiée par *Lepage*. L'oxyde éthylique seul y subit une transformation : de 3 atomes

d'éther naissent 3 atomes d'acide trichloroxalique anhydre et 1 atome d'aci-quinquéchloride oxalique, qui forment ensemble $4\,\dddot{\text{C}} + 8\text{C}\,\text{Cl}^3$, qu'on peut représenter avec le plus de probabilité par 4 atomes de $\dddot{\text{C}} + 2\,\text{C}\,\text{Cl}^3$; mais cet acibichloride oxalique a d'autres propriétés que celui que nous avons déjà décrit; c'en est donc une modification isomère.

On expose le trichloroxalate éthylique à + 110°, en plein soleil, à l'action d'un courant lent de gaz chlore sec. La transformation n'est achevée qu'après un temps assez long. On lave le produit à l'eau pour le dépouiller de toute trace d'acide chlorhydrique, et après en avoir déversé l'eau, on le dessèche à + 200°.

C'est un liquide incolore, oléagineux, qui ne se solidifie pas même à plusieurs degrés au-dessous de 0°. Il a une odeur pénétrante et une saveur âcre; son poids spécifique est 1,79 à + 25°, et son point d'ébullition à + 245°; il est donc plus pesant et beaucoup moins volatil que le précédent. Chauffé avec précaution, il distille sans altération; mais si l'on chauffe trop, il passe à une autre modification, et le produit de la distillation fume à l'air. La partie moins volatile peut, par la distillation, être séparée de la partie volatile. En faisant passer ses vapeurs à travers un tube incandescent, rempli de fragments de porcelaine, le produit devient plus fumant à mesure que la température est plus élevée; mais en le redistillant à des températures inférieures à + 245°, il reste un produit moins volatil. Il ne se dissout pas dans l'eau, bien qu'au bout de quelque temps il s'y décompose en acide trichloroxalique. Sa solution alcoolique est aussi une transformation. A l'état de vapeur, il a exactement la même composition en centièmes, le même poids atomique, et, selon *Cloez*, la même densité que la modification fumante déjà décrite.

Il donne avec la potasse, l'ammoniaque et l'alcool, exactement les mêmes produits de transformation que la modification fumante. Avec l'eau, la transformation est beaucoup plus lente. Quand on le place sous une cloche à côté de l'hydrate potassique, et y laissant de l'humidité, il se forme du gaz acide chlorhydrique qui est absorbé par l'hydrate, et il se change en acide trichloroxalique cristallin, qui est déliquescent à l'air humide.

b. Dans les mêmes circonstances, à la *lumière diffuse*, il se change en un composé liquide qui retient de l'hydrogène, quel-

que prolongé qu'ait été son contact avec le gaz chlore. Ce liquide a 1,692 densité, et se compose, d'après une analyse de *Lepage*, de $C^{24} H^{6} Cl^{42} O^{12}$, qu'on peut représenter par 1 atome de perchlorure acétique et 2 atomes de biacitrichloride oxalique $= C^{4} H^{6} Cl^{3} + 2 (2\dddot{C} + 3C Cl^{3})$. En échangeant, à la lumière du soleil, l'hydrogène de l'acétyl contre du chlore, il se produit l'acibichloride oxalique décrit. On n'a pas indiqué la manière dont il se comporte avec les réactifs.

Carbonate éthylique, sous l'influence du *chlore*. a. A la *lumière diffuse*. Cette action a été étudiée par *Cahours*. Le gaz chlore est absorbé par le carbonate éthylique, d'abord avec production de chaleur, puis avec dégagement de gaz acide chlorhydrique. Pour achever la transformation, il faut maintenir l'éther à + 70° ou 75°, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz acide chlorhydrique avec l'excès de gaz chlore ajouté. On y fait ensuite passer, à la même température, un courant de gaz acide carbonique sec, jusqu'à ce que celui-ci n'entraîne plus de chlore, ni d'acide chlorhydrique; puis on lave le produit à l'eau, et on le dessèche sur du chlorure calcique. Les chimistes français l'appellent *éther carbonique chloré*.

C'est un liquide incolore, plus pesant que l'eau, et qui se décompose par la distillation; mais on n'en a pas étudié les produits. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et ne s'altère pas à l'air humide. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	3	23,481
Hydrogène.....	6	2,341
Chlore.....	4	55,424
Oxygène.....	3	18,754

Poids atomique : 1599,60. Formule : $C^{5} H^{6} Cl^{4} O^{3}$. On peut conclure seulement de l'analyse que l'éthyle s'est changé en acétyl. On ne peut rien dire sur sa composition rationnelle, tant qu'on n'aura pas fait des expériences sur les produits de transformations obtenus par la potasse, par l'ammoniaque, par l'alcool ainsi que par la distillation sèche; car cette composition varie suivant que

le nouveau produit résulte de 1 ou de 3 atomes de carbonate éthylique. Le produit de 1 atome peut être $= C^4 H^6 O^3 + C\,Cl^2 = \ddot{A}c + C\,Cl^2$, et celui de 3 atomes $= 3\ddot{C} + (\dddot{A}c + 2Ac\,Cl^3)$, c'est-à-dire une combinaison de 3 atomes d'acide carbonique et de 1 atome de biacichloride acétique.

b. L'action du chlore à la *lumière directe du soleil* a été également étudiée par *Cahours*. Par là tout l'hydrogène est échangé, et le résidu est : $C^5 Cl^{10} O^3$. On l'appelle *éther carbonique perchloré*. L'action du chlore, même à + 110°, est très-lente, et ne s'achève qu'au bout de 3 à 4 jours. L'éther se change ainsi en une masse cristallisée, d'où l'on peut expulser les gaz chlore et acide chlorhydrique par du gaz acide carbonique sec. Ne pouvant traiter ce produit convenablement par les dissolvants, on l'exprime entre plusieurs doubles de papier brouillard, on le dessèche dans le vide, et on le conserve dans un flacon bien fermé. Il est solide, cristallin, fond entre + 86° et + 88°, et se prend en une masse cristalline entre + 63° et 65°. Il ressemble, par son aspect, à l'aciquinquéchloride oxalique, et se compose, d'après *Cahours*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	3	12,988
Chlore.	10	76,639
Oxygène.	3	10,373

Poids atomique : 2892,00. On peut y considérer les éléments comme groupés de deux manières différentes, sans pouvoir décider laquelle est la plus exacte. D'après l'une de ces manières de voir, c'est un *carboxy-chloruro-carbacibichloride* (1) $= (\dot{C} + C\,Cl) + (\ddot{C} + 2C\,Cl^2)$; d'après l'autre, il se rattache tout à fait au produit obtenu sans la lumière du soleil, et dans lequel l'acide acétique est changé en acide trichloroxalique $= \dddot{C} + C\,Cl^3) + C\,Cl^2$. On pourra, dans ce cas, l'appeler *acide carbo-chlorido-trichloroxalique*. Avec l'alcali, il donne des combinaisons qui ont pour radi-

(1) Pour laisser à l'auteur toute son originalité, nous traduisons textuellement les mots prodigieux : *Kohlenoxy-chlorür-Kohlenacibichlorid*, et, plus loin, *Kohlen-chlorid-trichloroxalzäure*.

(*Note du traducteur.*

cal le carbone, tandis qu'avec l'alcool il forme des composés qui ont pour radicaux et le carbone et l'oxalyl.

Malaguti a étudié avec un grand soin l'action des réactifs; mais ni lui, ni *Cahours*, n'ont dit comment le produit se comporte avec l'eau.

1. Action de l'*hydrate potassique dans l'eau*. La dissolution ne s'effectue qu'à la température de l'ébullition, et avec une grande violence. Les produits qui prennent naissance sont le chlorure, le carbonate et le formiate potassiques. De 1 atome $C^5 Cl^{10} O^3$ et 9 atomes de potasse résultent 5 atomes de chlorure potassique, 3 atomes de carbonate potassique et 1 atome de formiate potassique. La formation de ce dernier est due à ce que les 5 atomes d'oxygène que le chlorure a éliminés de la potasse, y compris les 3 atomes d'oxygène déjà contenus dans la combinaison, ne suffisent pas pour donner de l'acide carbonique avec le total des 5 atomes de carbone. De là 3 atomes d'acide carbonique, tandis que les 2 atomes de carbone et les 2 atomes d'oxygène qui restent forment, en absorbant 1 atome d'eau, de l'acide formique $= C^2 H^2 O^3$. Cette transformation vient à l'appui de la première formule.

2. Action du *gaz ammoniac*. Il absorbe ce gaz, s'échauffe, se ramollit, et, selon toute apparence, l'ammoniaque s'y combine sans transformation. Par l'application de la chaleur, il s'établit une réaction très-vive, il se dégage une fumée blanche, épaisse, et la masse se solidifie en se colorant en brunâtre. Il ne se dégage pas trace d'eau. La réaction terminée, la masse est remplie d'aiguilles et de paillettes cristallines. On l'exprime entre des doubles de papier, et on la traite par de l'éther anhydre, qui la dissout en grande partie en laissant une poudre brunâtre qu'on lave à l'éther. Cette poudre est du sel ammoniac, mêlé d'une matière noirâtre, insoluble dans l'eau, et semblable au paracyanogène.

La solution éthérée dépose, par l'évaporation spontanée, une substance volumineuse, feuilletée, grasse au toucher, jaunâtre, et d'une saveur amère. Par la pression entre des doubles de papier brouillard, elle abandonne un corps huileux. Le produit exprimé se compose d'une nouvelle amide et d'un aminate ammonique. Ce dernier donne au mélange sa saveur si amère. On le dissout dans l'eau bouillante. On décolore la solution par le charbon animal, et on la filtre bouillante; par le refroidissement,

elle dépose des lamelles incolores, qui forment une végétation de fougères. C'est l'amide encore salée par le sel amer; on la purifie par des cristallisations répétées, jusqu'à ce que le produit ait acquis une saveur franchement sucrée; mais on en perd beaucoup si l'on essaye de l'obtenir pur. *Malaguti* l'appelle *chlorcarbéthamide*. Nous l'appellerons *chlorcarbo-carbamide*, pour en indiquer en même temps la composition.

C'est un corps cristallisé en lamelles groupées en fougères; il est inodore, d'une saveur sucrée, fusible entre + 138° et + 140°; il commence à brunir à + 200°, et bout à + 260°. Chauffé rapidement, il se sublime en paillettes irisées. Il est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Malaguti*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	10	15,804
Hydrogène.	12	1,575
Nitrogène.	6	11,049
Chlore.	14	65,261
Oxygène.	3	6,311

Poids atomique : 4754,22. Formule : $3\,(N^2\,H^4\,C\,O) + 7\,C\,Cl^2$, qu'on représenterait plus exactement par $2\,(\mathbb{N}\,\mathbb{H}^2\,\dot{C} + 2\,C\,\mathbb{Cl}) + (\mathbb{N}\,\mathbb{H}^2\,\dot{C} + 3\,C\,\mathbb{Cl})$, ou par $(2\,\mathbb{N}\,\mathbb{H}^2\,\dot{C} + 5\,C\,\mathbb{Cl}) + (\mathbb{N}\,\mathbb{H}^2\,\dot{C} + 2\,C\,\mathbb{Cl})$; ce serait par conséquent une combinaison de 2 atomes de carbamide avec des quantités variables de chloride carbonique. On pourra indifféremment adopter l'une ou l'autre formule.

Le sel ammonique qui se produit en même temps, et dont il est difficile de le débarrasser, explique comment les 3 atomes de carbamide pouvaient être formés aux dépens de l'ammoniaque, sans qu'il y eût séparation d'eau : l'eau, au lieu de devenir libre, s'est combinée avec l'ammoniaque pour former de l'oxyde ammonique, qui est la base du sel indiqué. En comparant la composition de cette amide avec celle du corps qui lui a donné naissance, savoir, avec $C^5Cl^{10}O^3$, on trouve que l'amide renferme les atomes de carbone de 2 atomes de ce corps, et que, de ces derniers 2 atomes, 3 atomes d'oxygène et 3 équivalents de chlore ont été remplacés par 3 atomes d'amide. Mais comme on n'a pas examiné l'acide

du sel ammonique, on ne peut rien dire sur le groupement des autres atomes.

Ce sel ammonique reste dans l'eau mère, où l'amide a cristallisé, et on l'en retire par l'évaporation dans le vide. On l'obtient ainsi à l'état d'une matière amorphe, d'une saveur amère, fusible, et se prenant, par le refroidissement, en une masse fibreuse. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Mêlé avec un peu d'acide nitrique, il ne donne pas de précipité avec le nitrate argentique. La potasse et l'hydrate calcique en développent de l'ammoniaque. L'analyse n'a fourni que des résultats variables. En traitant la combinaison $C^5 Cl^{10} O^3$ par de l'ammoniaque, on obtient en partie du carbochloro-carbamide, en partie un acide qui s'unit à l'oxyde ammonique, puis, en outre, du sel ammoniac, et peut-être aussi, comme produits accidentels (résultant de l'action de la chaleur), du paracyanogène et un corps oléagineux.

Lorsqu'on traite la combinaison $C^5 Cl^{10} O^3$ par de l'ammoniaque caustique liquide, l'action est très-vive : chaque goutte qui tombe occasionne un bruit semblable à celui d'un fer chaud ; et la liqueur entrerait facilement en ébullition, si l'on en ajoutait trop à la fois. Le produit de cette réaction est le même que celui du gaz ammoniac. La liqueur dépose, par le refroidissement, de la chlorcarbo-carbamide. En évaporant jusqu'à siccité, et traitant le résidu par l'éther, on dissout du sel ammoniac, ainsi que des carbonate et formiate ammoniques. Dans les solutions éthérées, il reste, outre le sel ammonique déjà indiqué, un autre sel, produit par l'action de l'ammoniaque sur le carbochloro-carbamide. Nous allons en communiquer ici quelques détails.

Quand on verse de l'ammoniaque caustique sur le chlorcarbo-carbamide, on le dissout peu à peu, et par l'évaporation dans le vide il se dépose un sel ammonique ayant pour acide l'*acide chlorcarbéthamique* de *Malaguti*, que nous appellerons *acide chlorcarbo-carbamique*.

Nous avons vu que la chlorcarbo-carbamide se compose de deux amides, et qu'elle a pour formule, soit $2 (\mathbf{N}\mathbf{H}^2\dot{C} + 2C\mathbf{Cl}) + (\mathbf{N}\mathbf{H}^2\dot{C} + 3C\mathbf{Cl})$, soit $(2\mathbf{N}\mathbf{H}^2\dot{C} + 5\dot{C}\mathbf{Cl}) + (\mathbf{N}\mathbf{H}^2\dot{C} + 2C\mathbf{Cl})$. 2 atomes de l'amide du premier membre sont entrés avec 4 atomes d'eau dans le sel ammonique, les 2 atomes d'eau restants sont de l'eau de cristallisation ; la composition du sel peut donc

être représentée par $2(\dot{N}H^4\ddot{C} + 2C\ddot{Cl}^2) + (\dot{N}H^2\dot{C} + 3C\ddot{Cl}^2) + 2\dot{H}$. L'acide de ce sel ne peut pas être obtenu à l'état d'hydrate, ce qui arrive d'ordinaire pour les carbacides copulés; car, dès qu'on cherche à l'isoler, il se décompose aux dépens de l'eau, et donne naissance à des produits qui n'ont pas encore été examinés. Mais les 2 atomes d'oxyde ammonique peuvent être remplacés par d'autres bases, qui forment des sels avec l'acide intact. On obtient ce sel ammonique, dont nous venons d'indiquer la formule, à l'état de pureté, en évaporant la solution ammoniacale de la chlorcarbo-carbamide dans le vide, sur de l'acide sulfurique. Il cristallise en lamelles blanches, grasses au toucher, d'une saveur amère, solubles dans l'eau, aussi bien que dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Malaguti*, le sel, avec son eau de cristallisation, se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	10	13,837
Hydrogène	24	2,759
Nitrogène.	6	9,673
Chlore.	14	57,154
Oxygène.	9	16,577

Poids atomique : 5429,10. Formule : $2(N^2H^8O + CO^2 + C^2Cl^4) + (N^2H^4CO + C^3Cl^6) + 2H^2O = 2(\dot{A}m\ddot{C} + 2C\ddot{Cl}) + (Ad\dot{C} + 3C\ddot{Cl}) + 2\dot{H}$.

Bien que ces deux atomes d'eau ne puissent être éliminés sans entraîner la destruction du sel, *Malaguti* a démontré qu'ils n'ont pas servi à la transformation de la carbamide, dans le dernier membre, en un sel ammonique. Voici comment : On dissout 1 atome de chlorcarbo-carbamate ammonique dans de l'eau, et on mêle la liqueur avec une dissolution de chloroplatinate sodique : il se sépare du chloroplatinate ammonique, que l'on recueille et que l'on pèse comme à l'ordinaire. On trouve ainsi 2 atomes de sel platinique ammoniacal, mais non 3 atomes, ce qui aurait dû être, si le sel avait contenu 3 atomes d'oxyde ammonique. Quand on mêle, au contraire, la solution du sel avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on la fait bouillir, il se précipite 3 atomes de sel platinique ammoniacal, parce que l'atome d'amide a été changé en sel ammo-

niac par l'acide chlorhydrique bouillant; et quand on mêle la solution du sel avec l'hydrate barytique en excès, il se développe de l'ammoniaque. En évaporant alors la liqueur dans le vide par l'acide sulfurique, on obtient du chlorcarbo-carbamate barytique, qui, dissous dans l'eau et bouilli avec de l'hydrate barytique, développe de nouveau de l'ammoniaque, provenant de la transformation de l'amide. On peut employer le sel barytique pour obtenir les autres sels par voie de double décomposition.

Je dois rappeler ici un autre acide, l'acide carbochloro-carbamique, dont la combinaison avec l'oxyde éthylique a été décrite plus haut. Il se compose aussi, quoique d'une manière essentiellement différente, de chloride carbonique et d'acide carbamide. Sans doute il y a de l'inconséquence à se servir d'un nom à peu près identique pour indiquer deux choses différentes; mais je n'ai pas pu en trouver de préférable. En outre, il n'est pas bien sûr que le chloride carbonique, qui y est combiné, ne soit pas en partie un chlorure oxalique; car $2\,C\,Cl$ peut être aussi $C\,Cl^2$.

Les transformations de $C^5Cl^{10}O^3$, que nous venons de faire connaître, s'adaptent toutes à la première formule, d'après laquelle c'est une combinaison de 1 atome d'oxychlorure carbonique avec 1 atome d'acibichlorure carbonique. Nous arrivons maintenant à une autre transformation, qui s'accorde mieux avec la formule, d'après laquelle la combinaison serait de l'acide chlorocarbotrichloroxalique.

3. Dans l'*alcool concentré*, le composé $C^5Cl^{10}O^3$ se dissout avec une légère élévation de température : l'alcool s'acidifie et devient fumant, par l'acide chlorhydrique qui se produit. De là résultent du trichloroxalate et du carbonate éthyliques, précipitables par l'eau. On peut les séparer l'un de l'autre par l'ammoniaque caustique, qui dissout le trichloroxalate éthylique : mais transformé en trichloroxamide, reconnaissable à ses propriétés, et surtout à ce que, par l'ébullition avec un excès d'hydrate potassique, il développe d'abord de l'ammoniaque, puis du perchlorure formique. Ces deux produits se déposent aussi, à la longue, d'une solution de trichloroxamide dans l'ammoniaque. L'éther carbonique reste intact, reconnaissable à ses propriétés, mais il est souvent mêlé de $C^5Cl^{10}O^3$ non altéré, qu'on détruit en le dissolvant et le chauffant doucement dans un peu d'alcool anhydre : on précipite par l'eau, et on traite le précipité par l'ammoniaque. En adoptant la for-

mule : $C\,Cl^2 + \dddot{C}\,C\,Cl^3$, on trouve que le perchlorure carbonique s'est changé en acide carbonique et en acide chlorhydrique, aux dépens de 2 atomes d'eau et de 2 atomes d'alcool; de là 2 atomes d'oxyde éthylique, dont l'un s'est uni à l'acide carbonique, et l'autre à l'acide trichloroxalique. En même temps, il se produit toujours un peu de chlorure éthylique; mais comme il est si facile à éliminer en raison de sa volatilité, on peut en faire abstraction.

En enlevant à la première formule $(\dot{C} + C\,Cl) + (\ddot{C} + 2\,C\,Cl^2)$ l'atome d'acide carbonique, il reste $4\,C + 5\,Cl + O$. En admettant que 2 atomes de chlore sont échangés contre l'oxygène de 2 atomes d'eau séparés de l'alcool, on a $2\,C + 3\,Cl + 3\,O$, ou $\dddot{C} + C\,Cl^3$, = 1 atome d'acide trichloroxalique, dont la formation s'explique donc aussi d'après la première formule, qui gagne ainsi en probabilité.

Formiate éthylique avec le *chlore*. Nous avons déjà décrit dans le tome I, page 650, la transformation de cet éther par le chlore, à la lumière diffuse ordinaire. Le produit qui en résulte est, comme nous l'avons vu, une combinaison de 1 atome de biacichloride formique avec un atome de biacichloride acétique.

Cloez en a étudié l'action à la lumière directe du soleil. L'éther formique échange tout son hydrogène contre le chlore, et il en résulte un composé d'acichlorides tant de carbone que d'oxalyl, qu'on peut facilement séparer à une température un peu plus élevée. Les chimistes français appellent ce composé *éther formique perchloré;* nous l'appellerons :

Oxalacibichloride carbacichlorique. On l'obtient par la méthode déjà indiquée pour les autres éthers. On chasse l'excès de chlore et d'acide chlorhydrique par du gaz acide carbonique sec; puis on le distille immédiatement. C'est un liquide incolore, d'une odeur suffocante, d'une saveur forte, désagréablement acide, suivie d'un arrière-goût amer. Il a pour poids spécifique 1,705 à + 18°, et bout à environ + 200°. A l'état parfaitement pur, il distille sans altération; mais s'il renferme des matières étrangères, il laisse du charbon, et ce qui passe à la fin est jaunâtre. D'après l'analyse de *Cloez*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	18	12,840
Chlore.....	36	75,765
Oxygène.....	12	11,395

Poids atomique : 1755,20. Formule : $2(C^2O^2 + 2C^2Cl^6) + 3(CO^2 + CCl^4) = 2(\ddot{\mathrm{C}} + 2\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3) + 3(\ddot{\mathrm{C}} + \mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^2)$. Il résulte, par conséquent, de 3 atomes de formiate éthylique, changés en $C^{18}Cl^{36}O^{12}$.

Exposé à l'air humide, le produit se convertit peu à peu en acide trichloroxalique hydraté et en acides chlorhydrique et carbonique, qui s'en vont.

En le faisant passer, à l'état de vapeur, par un tube étroit de porcelaine faiblement incandescent, il se dédouble : l'acichloride carbonique se dégage sous forme d'un gaz qu'on peut recueillir, et l'acibichloride oxalique se condense à l'état fumant.

Chaque goutte qu'on en verse dans de l'ammoniaque caustique cause un sifflement comme un fer chaud. Il se change par là complétement en sel ammoniac, en trichloroxalate et carbonate ammoniques. Le gaz ammoniac donne naissance à de la trichloroxamide et du sel ammoniac, avec dégagement d'acichloride carbonique. Si le gaz ammoniac a été employé en excès, on obtient un mélange d'acichloride carbonique et de chlorocarbo-carbamate ammonique.

Par le phosphide hydrique, il se développe de l'acichloride carbonique sous forme de gaz, et l'acibichloride oxalique se change en hydrophosphide chloroxalique, indiqué plus haut.

Il s'échauffe beaucoup au contact de l'alcool. L'eau en précipite alors un liquide oléagineux qui, bien lavé et desséché sur du chlorure calcique, se partage, par la distillation, en deux éthers, l'acichloro-carbonate éthylique, qui passe le premier, et le trichloroxalate, qui passe le dernier.

Acétate éthylique avec le *chlore*. Sous l'influence de la lumière diffuse, on obtient du biacichloride acétique, déjà décrit tome I, page 751.

Par l'action de la lumière solaire directe, tout l'hydrogène est remplacé par du chlore, et on obtient de l'acibichloride oxalique à l'état peu volatil, déjà décrit à la transformation de l'acide tri-

chloroxalique. Il paraît que quelquefois on l'obtient aussitôt à l'état plus volatil et fumant.

Suivant *Lepage*, la décomposition peut s'arrêter au moment où, dans chaque atome d'acétate éthylique, il reste 1 équivalent d'hydrogène. Si le nouveau produit contient, pour chaque atome, les éléments de 3 atomes d'acétate éthylique, on aura : $C^{24} H^{6} Cl^{12} O^{12}$, ce qui est une combinaison de 1 atome de perchlorure éthylique avec 2 atomes de biacitrichloride oxalique, $= C^{4} H^{6} Cl^{3} + 2 (2 \dddot{C} + C Cl^{3})$. C'est un corps cristallisable, qu'on enlève par l'éther : il s'y dissout, et se dépose par l'évaporation. Il fond au-dessous de + 100°, et ne peut pas être distillé sans altération : il se dissout très-facilement, à froid, dans l'alcool de 0,84. On ne l'a obtenu que dans une expérience. Le produit qui résulte de l'action du chlore, à la lumière diffuse, sur le trichloroxalate éthylique, est un isomère de ce corps, qui ne prend pas la forme solide.

Succinate éthylique avec le *chlore*. Cette action a été étudiée d'abord par *Cahours*, puis par *Malaguti*. On fait absorber le chlore jusqu'à refus à la lumière diffuse, puis on introduit le succinate éthylique dans un ballon plus grand, rempli de gaz chlore, et exposé à la lumière directe du soleil. Au bout de quelques jours, le tout s'est changé en une masse cristalline, pendant qu'il s'est développé beaucoup de gaz acide chlorhydrique. On exprime d'abord la masse entre des doubles de papier brouillard, puis on la lave avec un peu d'éther, et on la dissout, à chaud, dans de l'éther anhydre; par l'évaporation spontanée, il se dépose un tissu de petites aiguilles, d'un blanc de neige, de saveur piquante, fusibles entre + 115° et + 120°; chauffé au delà avec précaution, ces cristaux se subliment, mais non pas sans subir une légère décomposition. Ils se dissolvent dans l'alcool en se décomposant. *Cahours* les a trouvés composés de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	16	15,455
Hydrogène.	2	0,160
Chlore.	26	74,098
Oxygène.	8	10,287

Poids atomique : 7777,04. Ce corps se compose de 2 atomes de succinate éthylique, dont l'hydrogène est remplacé par du chlore,

en ne laissant que 2 atomes d'hydrogène des 2 atomes d'éther. Les chimistes français l'appellent *éther chlorosuccinique*. Nous lui donnerons provisoirement le nom empirique d'*emplécine*, de ἐμπλέκειν, compliquer.

Malaguti a étudié les transformations de l'emplécine pour s'assurer, autant que possible, de sa composition : il est ainsi arrivé à la représenter par 2 atomes $C^5 Cl^{10} O^3$, ou par de l'acibichloride oxychlorocarbonique en combinaison avec un acide nouveau qu'il appelle *acide chlorosuccinique*, et que nous nommerons *acide emplécique*. Voici le résultat de cette transformation :

2 atomes d'acibichloride oxychlorocarbonique. .	$C^{10} Cl^{20} O^6$.
1 atome d'acide emplécique.	$C^6 H^2 Cl^6 O^2$.
1 atome d'emplécine.	$C^{16} H^2 Cl^{26} O^4$.

En exposant l'emplécine à l'action des réactifs, l'acibichloride oxychlorocarbonique se décompose comme s'il était libre, tandis que l'emplécine entre en combinaison sans se décomposer. Voici les transformations qu'on a étudiées :

1. Action de l'*alcool*. L'emplécine se dissout difficilement dans l'alcool sans le concours de la chaleur. Sa dissolution implique une décomposition complète. L'eau précipite un mélange d'éthers, savoir : de carbonate éthylique, de trichloroxalate éthylique, et une autre espèce d'éther contenant l'acide que nous venons de nommer.

En mêlant ce précipité oléagineux avec un peu d'eau, puis avec des fragments d'hydrate potassique, les différentes espèces d'éther se décomposent par l'agitation, et la masse s'échauffe au point qu'il faut la refroidir pour ne pas la détruire. En même temps, il se développe beaucoup d'alcool. Après que l'huile a disparu, tout se dissout dans l'eau. On sursature l'alcali par l'acide chlorhydrique, et on évapore la liqueur : il se dépose un corps oléagineux, jaunâtre, qui est le nouvel acide ; on l'enlève de temps à autre avec une pipette et on l'introduit dans de l'eau pure, où il se dissout ; mais il se sépare de nouveau si l'on concentre la solution. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce qu'un échantillon, dissous dans l'eau, n'est plus troublé par le nitrate argentique, ce qui entraîne naturellement quelque perte. Placé dans le vide sur de l'acide sulfurique, il perd de l'eau et cristallise. Il contient

encore un peu de chlorure potassique en mélange, qu'on enlève par la dissolution dans l'alcool anhydre; après quoi il faut aussitôt évaporer la liqueur dans le vide, jusqu'à cristallisation. Mais, par l'action de l'alcool, il se trouve sali d'une matière butyreuse qu'on enlève par la pression entre des doubles de papier brouillard. Il y a encore un peu de chlorure potassique qu'on enlève par la même opération répétée, jusqu'à ce que le produit se volatilise complétement par la chaleur. (Peut-être trouverait-on une méthode de précipitation plus commode et moins destructive dans la décomposition du sel argentique cristallisé par l'acide chlorhydrique ou le sulfide hydrique.)

L'acide emplécique cristallisé ne s'humecte pas à l'air; il a une saveur âcre, et cause sur la langue une tache blanche. Il fond à + 60°, il fume à + 75°, et se sublime en aiguilles fines, soyeuses. L'acide fondu se prend en une masse blanche, cristalline, radiée. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il se compose de :

	Acide cristallisé.			*Sel argentique.*		
	Expérience.	Atomes.	Calcul.	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone. . . .	21,31	6	21,40	12,60	6	13,07
Hydrogène. . .	1,26	4	1,18	0,56	2	0,36
Chlore.	63,90	6	63,14	47,75	6	47,31
Oxygène. . . .	14,43	3	14,28		2	
Oxyde argentique.				39,09	7	39,26

Formules : $\dot{H} + C^6 H^2 Cl^6 O^2$, et $\dot{A}g + C^6 H^2 Cl^6 O^2$. Le poids atomique de l'acide anhydre est : 1993,04.

Théoriquement, l'équivalent de l'hydrogène doit appartenir, soit à l'acide, soit à la copule. En le mettant dans la copule, on n'arrive pas à un résultat probable; tandis qu'en le regardant comme un élément de l'acide, on obtient une formule assez vraisemblable, savoir : $C^3 H^2 O^2 + 3C\,Cl^3$, ou $C^4 H^2 O^2 + C\,Cl^3$. Il est difficile de décider cette question dans l'état actuel de nos connaissances.

L'acide emplécique forme avec l'oxyde ammonique un sel qui cristallise en fibres déliées, semblables à l'amianthe. La solution étendue de ce sel ne précipite aucun sel métallique, tandis qu'une solution concentrée donne, avec une solution également

concentrée de nitrate argentique, un précipité épais, formé de prismes minces, brillants, assez solubles dans l'eau bouillante.

2. Action de l'*hydrate potassique*. En dissolvant l'emplécine dans un excès de potasse, faisant bouillir la solution et la sursaturant par l'acide chlorhydrique, on obtient un dégagement d'acide carbonique avec effervescence. En distillant ensuite la liqueur acide, il passe de l'acide formique (mais pas du perchlorure formique, qui s'est complétement changé en acide chlorhydrique et en acide formique), et il reste dans la cornue de l'acide emplécique sous forme d'une huile. Il faut s'assurer de son identité par l'analyse.

3. Action du *gaz ammoniac*. L'emplécine en poudre, exposée à un courant de gaz ammoniac, absorbe ce gaz avec production de chaleur, en même temps qu'il se ramollit et se tasse. Il faut la laisser refroidir de temps à autre, la broyer, et la soumettre de nouveau à l'action du gaz : on continue ainsi jusqu'à ce que la masse ne se ramollise plus et n'absorbe plus de gaz. Elle est alors cristalline, et couleur chocolat. On la traite par l'éther, qui laisse, comme pour l'acibichloride oxychlorocarbonique, du sel ammoniac, coloré par un peu de paracyanogène. La solution éthérée renferme du carbochloro-carbamide ($3\,\ddot{N}\,H^3\,\dot{C} + 7\,C\,Cl^2$), et un autre produit de l'acide emplécique. L'un et l'autre cristallisent par l'évaporation. Le dernier est un sel ammonique qu'on peut extraire du carbochloro-carbamide par de petites portions d'eau. On continue ce traitement jusqu'à ce que l'eau ne prenne plus de saveur amère. La solution est colorée. L'acide chlorhydrique en sépare l'acide sous forme d'une huile qui cristallise sur-le-champ, mais il est alors brun. On l'obtient incolore, en le dissolvant à plusieurs reprises dans l'ammoniaque, et le précipitant par l'acide chlorhydrique. Puis on le lave à l'eau pour le dépouiller d'acide chlorhydrique, on le dissout dans l'alcool, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée : il se dépose en prismes quadrilatères, à sommet tétraèdre. Cet acide, *Malaguti* l'appelle *acide chlorazosuccique*. Nous le nommerons *acide emplécyanique*.

Il a une saveur amère; il fond dans l'eau entre + 83° et 85°, tandis qu'à l'état sec il ne fond qu'à + 200°. A + 125°, il commence à se sublimer, mais il jaunit à + 150°. Il est peu soluble

dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il se compose de :

	Expérience.	Atomes.	Calcul.
Carbone.....	20,59	6	20,78
Hydrogène.....	0,77	2	0,57
Nitrogène.....	7,99	2	8,08
Chlore.....	61,03	6	61,32
Oxygène.....	9,62	2	9,25

Poids atomique : 2168,10. Formule : $C^6 H^2 N^2 Cl^6 O^2$. C'est de l'acide emplécique, avec 1 équivalent de nitrogène. Il est difficile de se faire une idée de la composition rationnelle de cet acide. Selon toute probabilité, il est anhydre. Dans ce cas, l'acide ne renferme pas d'hydrogène, mais seulement 1 atome d'oxygène; ce qui s'accorderait avec l'acide cyanique. On peut alors le représenter par $\dot{H} + \dot{C}y + C^2 Cl^3$; en un mot, ce serait de l'acide cyanique copulé avec du chlorure carbonique.

L'acide emplécique chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, et forme avec l'oxyde ammonique un sel cristallin, très-soluble, qui se dissout aussi dans l'éther. La solution concentrée donne, avec le chlorure calcique, un précipité en prismes minces; avec les sels mercuriques et argentiques, un précipité blanc amorphe; et avec les sels de cuivre, un précipité violet. Elle ne donne pas de précipité avec les sels de baryte, de magnésie, d'oxyde manganeux ou d'oxyde zincique.

Le sel ammonique donne, par l'évaporation, en partie des cristaux, en partie une masse sirupeuse. Chauffé jusqu'à + 100°, il manifeste de l'effervescence, en dégageant probablement du gaz acide carbonique et du gaz oxyde carbonique. Il se détruit avec formation de sel ammoniac et d'un autre produit. L'éther dissout le dernier, et laisse le premier. La solution éthérée donne un sirop épais qui devient cristallin au contact de l'eau; on le fait recristalliser dans l'eau bouillante. *Malaguti* nomme ce corps *chlorsuccilamide*. Il est difficile, d'après les résultats analytiques, de lui assigner une composition rationnelle.

Il cristallise en prismes circulaires, incolores, d'une saveur d'abord faible, puis douceâtre; il fond, entre + 86° et 87°, en un liquide transparent qui bout à une température plus élevée, et passe intact à la distillation. Il se prend, dans le récipient, en

prismes d'abord translucides, puis opaques et semblables à de l'amianthe. Il est peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Traité par l'hydrate potassique, il ne développe pas d'ammoniaque à froid, mais il en dégage beaucoup à la température de l'ébullition, et se comporte en cela comme une amide. La solution renferme alors un sel potassique, soluble dans l'alcool. Ce sel donne des précipités avec le sucre de plomb, avec le sulfate cuivrique, le chlorure mercurique et le nitrate argentique. Le sel argentique est soluble dans beaucoup d'eau, et y cristallise en prismes déliés. Il ne donne pas de précipité avec les sels de baryte, de magnésie, d'oxyde manganeux et d'oxyde zincique. On n'a pas obtenu l'acide à l'état isolé.

D'après l'analyse de *Malaguti*, la chlorsuccilamide se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	20,20
Hydrogène.....	4	1,68
Nitrogène.....	2	11,78
Chlore.....	4	59,59
Oxygène.....	1	6,75

Poids atomique : 1487,06. On ne saurait grouper ces éléments d'une manière probable, lors même qu'on admet que le produit renferme une amide.

L'acide résultant de l'action de l'hydrate potassique sur l'amide qui redevient de l'ammoniaque, est de l'acide carbonique copulé avec C^2 Cl + C Cl. *Malaguti* l'appelle *acide chlorosuccilique*.

Les transformations des éthers nous ont ainsi révélé l'existence d'une multitude de carbacides copulés, et il en reste sans doute encore beaucoup à découvrir. J'espère que ce que j'ai essayé d'exposer relativement à leur mode de composition est suffisamment clair. Quant aux noms, ils sont sans doute un peu longs; mais je suppose qu'on les justifiera par la facilité avec laquelle ils indiquent la composition.

4. L'*ammoniaque liquide* produit exactement les mêmes phénomènes que le gaz. L'emplécine récemment préparée est décomposée avec une extrême violence par l'ammoniaque. Si elle est depuis longtemps préparée, il faut, pour cette transformation,

employer la chaleur. On obtient de la chlorcarbocarbamide qui cristallise, et de l'emplécate ammonique, dont l'acide est précipité par l'acide chlorhydrique.

5. *Distillation sèche.* L'emplécine bout à + 290°, en donnant du gaz acide carbonique et une huile fumante, mélange d'acibichloride oxalique fumant, d'acide trichloroxalique libre, d'acide emplécique anhydre, et de chloride oxalique. Sous l'eau, les acides se dissolvent lentement, pendant que le chloride oxalique cristallise, et reste mêlé d'acibichloride oxalique. On peut, par une méthode appropriée, séparer les acides de la liqueur, par exemple, en décomposant l'acide trichloroxalique par l'ébullition avec la potasse en excès, puis en précipitant l'acide emplécique par la digestion avec l'acide chlorhydrique en excès.

Benzoate éthylique avec le *chlore.* Cette action a été étudiée par *Malaguti*, mais sans l'intervention de la lumière directe du soleil. L'expérience se fait le mieux dans une cornue tubulée : on introduit, par le tube, le gaz chlore dans l'éther. Le gaz est difficilement absorbé, et il faut maintenir la cornue dans un bain d'eau entre + 60° et 70°; la dernière saturation exige + 100°. L'action du chlore terminée, on distille le produit à une température de plus en plus élevée, jusqu'à ce qu'elle ait atteint + 190°. Le résidu de la cornue est alors altéré et noirci, bien que la masse ne soit pas entrée en ébullition.

On verse le produit de la distillation, dans une cornue, sur de la chaux vive, et on le rectifie au bout de quelques heures de contact; mais il faut avoir soin qu'il n'entre pas en ébullition, et que la température ne dépasse pas + 190°. On recueille comme pur ce qui passe entre + 178° et + 180°, puis on le laisse pendant quelques jours reposer sous une cloche à côté de la chaux vive.

Ce nouveau produit est un liquide incolore qui fume à l'air, et répand une odeur, tout à fait suffocante, de biacichloride benzoïque. Il a pour poids spécifique 1,346 à + 11°. A + 188°, il commence à bouillir en se décomposant. Il ne rougit pas le papier de tournesol sec, tandis qu'il rougit celui qui est humide. D'après l'analyse de *Malaguti*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	54	43,875
Hydrogène.	48	3,240
Chlore.	18	43,151
Oxygène.	9	9,734

Poids atomique : 9245,52. Formule : $(2\ C^{14}\ H^{10}\ O^{3} + C^{14}\ H^{10}\ Cl^{6}) + (C^{4}\ H^{6}\ O^{3} + 2\ C^{4}\ H^{6}\ Cl^{6}) = (2\ \dddot{B}z + Bz\ Cl^{2}) + (\dddot{A}c + 2\ Ac\ Cl^{2})$. Il se compose par conséquent de 1 atome de biacichloride benzoïque, et de 1 atome d'acibichloride acétique ; mais, en ne prenant que les deux tiers du poids atomique, on a $(\dddot{B}z + Bz\ Cl^{2}) + (\dddot{A}c + Ac\ Cl^{2})$, corps inconnu à l'état isolé.

Ce produit offre quelque chose d'exceptionnel dans la substitution du chlore à l'hydrogène : 3 équivalents de chlore ont servi à remplacer 3 atomes d'oxygène; de là la transformation d'une autre partie du benzoate éthylique, dont les produits sont restés dans le résidu noir de la cornue.

Ce résidu commence à bouillir à + 193°, pendant qu'il passe du biacichloride benzoïque. Ce qui reste après que la température a atteint + 200° en contient encore un peu, ainsi que de l'acide benzoïque, du benzoate éthylique, et un corps noir acide qui n'a pas été examiné.

L'acichloride acétobenzoïque se dissout lentement dans l'eau, en même temps qu'il se change en un nombre égal d'atomes d'acide benzoïque et d'acide acétique; chaque atome de ces acides, par l'échange du chlore, donne naissance à 3 équivalents d'acide chlorhydrique.

Camphorate éthylique avec le *chlore*. Cette action, à la lumière diffuse, a été également étudiée par *Malaguti*. Pour la hâter, il faut le concours d'une faible élévation de température. Il se développe du gaz acide chlorhydrique, en même temps le produit jaunit, et redevient incolore par une température plus élevée. Après le refroidissement, il s'épaissit et ne coule que difficilement. On le lave d'abord avec de l'eau légèrement alcaline, puis avec de l'alcool faible, jusqu'à ce qu'il soit devenu neutre. On le dissout ensuite dans l'alcool concentré, et on évapore la solution dans le vide; le

nouveau composé se précipite comme une huile, d'où l'on décante l'eau mère.

C'est un corps oléagineux, incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur amère d'abord faible, et d'un poids spécifique de 1,386 à + 14°. Il se décompose par la distillation. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Malaguti*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	42	42,699
Hydrogène.	60	5,067
Chlore.	12	35,994
Oxygène.	12	16,240

Poids atomique : 7389,12. Formule : $(2\,C^4\,H^6\,O^3 + C^4\,H^6\,Cl^6) + (2\,C^{10}\,H^{14}\,O^3 + C^{10}\,H^{14}\,Cl^6) = Ac^2\,Ac\,Cl^3 + Ca^2\,Ca\,Cl^3$, c'est-à-dire que c'est un composé de 1 atome de biacichloride acétique et de 1 atome de biacichloride camphorique. Il provient de 3 atomes de camphorate éthylique. Une solution aqueuse d'hydrate potassique l'attaque difficilement; la solution alcoolique le décompose aussitôt en 3 atomes d'acétate, 3 atomes de camphorate et 6 atomes de chlorure potassique.

Sitate éthylique avec le *chlore*. Cette action, à la lumière diffuse, a été également étudiée par *Malaguti*. Elle est remarquable en ce qu'elle donne naissance à un nouvel acide, l'*acide chlorositique*.

Le sitate éthylique absorbe avidement du gaz chlore : il s'échauffe, jaunit, et développe beaucoup d'acide chlorhydrique. Après que la masse a pris la température de l'air, on la chauffe doucement dans un vase ouvert, jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore; on la lave, d'abord avec l'eau mêlée d'un peu de carbonate alcalin, puis avec de l'eau pure, et on la dessèche dans le vide.

Le produit est sirupeux, d'une odeur désagréable, d'une saveur nauséabonde, amère, et il a pour poids spécifique 1,2192 à + 16°,5. Il n'est pas volatil, car il se décompose avant de bouillir : il noircit avec dégagement de gaz acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout dans 15 à 16 parties d'alcool. D'après l'analyse de *Malaguti*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	54	37,560
Hydrogène.....	84	4,853
Chlore.....	24	49,254
Oxygène.....	9	8,333

Poids atomique : 10800,00. Il résulte de 3 atomes de sitate éthylique. Dans cet échange, 12 équivalents d'hydrogène viennent du sitate éthylique, et 12 de l'acide sitique. L'oxyde éthylique s'est comporté comme s'il avait été seul traité par le chlore: 3 atomes d'oxyde éthylique ont donné naissance à 1 atome d'acibichloride acétique, et l'acide sitique à 3 atomes d'acide chlorositique anhydre. On pourra appeler le produit acide *acéto-acibichlorichlorositique* (1); sa composition se représente par la formule: $(C^4H^6O^2 + 2C^4H^6Cl^2) + 3(C^{14}H^{22}Cl^4O^2)$.

En contact avec une solution aqueuse d'hydrate potassique, il se dissout complétement au bout de quelques jours. De 1 atome de ce produit et de 12 atomes de potasse naissent 3 atomes d'acétate, 3 atomes de chlorositate et 6 atomes de chlorure potassique.

L'*acide chlorositique* se précipite dans cette liqueur, quand on sursature faiblement la potasse par un acide plus fort; il a l'aspect d'un liquide oléagineux, d'ordinaire un peu coloré; on le décolore en le lavant à l'eau, le dissolvant dans une solution de carbonate sodique, et traitant la liqueur par le charbon animal.

C'est un liquide assez mobile, inodore, d'une saveur désagréable; il rougit le papier de tournesol, et se détruit par la distillation. C'est un acide hydraté; il se compose, d'après l'analyse de *Malaguti*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	14	44,040
Hydrogène.....	24	6,271
Chlore.....	4	37,126
Oxygène.....	3	12,563

Poids atomique : 2388,00. Formule : $\dot{H} + C^{14}H^{22}Cl^4O^2$. Il contient 4,71 pour cent d'eau. Le poids atomique de l'acide anhydre

(1) Dans l'original : *Acétyl-aci-bichlorid-chorsitinsäure.*

est : 2275,52. Il forme, avec les bases, des sels particuliers, qui n'ont pas été étudiés.

Sulfure éthylique avec le *chlore*. Cette action a été étudiée par *Regnault*. On introduit le sulfure éthylique dans un ballon qu'on remplit peu à peu de gaz chlore sec ; car il y aurait déflagration si le ballon en était d'avance rempli. Le gaz chlore doit y être en excès. Après que tout l'air en a été expulsé par le chlore, on ferme le ballon, et on l'expose à une lumière de plus en plus intense, jusqu'à ce que la réaction soit achevée. Il se produit ainsi un corps huileux jaune, d'une odeur insupportable, de 1,673 densité à + 24, et qui bout à + 160° ; mais il se décompose par l'ébullition. L'analyse de *Regnault* s'accorde assez bien avec les chiffres suivants :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	13,140
Hydrogène.....	2	0,546
Chlore.....	8	77,536
Soufre.....	1	8,778

Poids atomique : 2286,83. Tant qu'on n'aura pas fait des expériences sur les transformations de ce corps, il est impossible de dire quel est le groupement de ses éléments. On peut le représenter indifféremment par $C^2H^2S + 2\,C\,Cl^2$, par $S\,Cl^2 + C^4H^2Cl^2$, et par $S\,Cl + 2\,C\,Cl + C^2H^2\,Cl$. L'expérience seule doit décider laquelle de ces formules est la vraie.

Chlorure éthylique avec le *chlore*. Suivant *Laurent*, le chlorure éthylique, introduit liquide, à la lumière du jour, dans du gaz chlore, s'enflamme. Dans l'obscurité, il se transforme très-rapidement en chloride oxalique : $C\,Cl^2$.

Regnault essaya d'éviter cette transformation totale, en faisant arriver simultanément le gaz chlorure éthylique et le gaz chlore dans un ballon de verre. On y faisait arriver ces gaz par deux tubes adaptés à deux ouvertures opposées. Le ballon était muni au fond d'un troisième tube, par où le produit de la transformation s'écoulait dans un flacon à deux cols, dont l'un était garni d'un tuyau à dégagement, conduisant l'excès de gaz dans un vase rempli d'eau et entouré de glace. Si l'on fait arriver le gaz

chlorure éthylique en excès, il ne s'échange que 1 équivalent d'hydrogène contre du chlore. La transformation ne commence qu'à la lumière directe du soleil; mais dès qu'elle a commencé, elle se continue à la lumière diffuse, et même après le coucher du soleil. L'action est si rapide, que, dans 5 à 6 secondes, on peut obtenir de 280 à 300 grammes de produit.

Dans le flacon placé au-dessous du ballon vient se condenser, outre le produit de transformation, tout ce qui a échangé plus d'hydrogène, et ce qui est par conséquent peu volatil. Dans l'eau du second flacon se condense le produit plus pur. On ne mêle pas l'un avec l'autre, parce qu'on n'est pas sûr de les séparer complétement par la distillation. On les lave bien à l'eau, et on les distille séparément : on ne recueille pas les premières gouttes, parce qu'elles renferment du chlorure éthylique, et on ne pousse pas la distillation jusqu'au bout. On laisse dans la cornue la plus grande partie de ce qui s'était amassé dans le premier flacon. On peut ensuite mêler ensemble les deux produits de distillation, et rectifier le mélange sur de la chaux non éteinte, pour en séparer l'acide chlorhydrique et l'eau.

Le nouveau composé est un liquide incolore, très-fluide, éthéré, d'une saveur douceâtre, poivrée, et ayant l'odeur du chlorure éthylique. Il a 1,174 poids spécifique à + 17°, et il bout à +64°. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Regnault*, il se compose de :

	Atomes.		Centièmes.
Carbone	2	4	24,292
Hydrogène. . . .	4	8	4,036
Chlore.	2	4	71,672

Le poids atomique est ou 618,48, ou 1236,96. Formule: C^2H^4Cl ou $C^4H^8Cl^2$. Il est impossible de décider laquelle des deux formules exprime la véritable composition. D'après la première, le produit est isomère avec le chlorure élaylique; et d'après la dernière, c'est un bichlorure d'éthérol. Mais il n'est pas identique avec le chlorure éthylique, comme nous le verrons, puisqu'il a un poids spécifique moins élevé, et bout à une température inférieure de 18,4. *Regnault* le considère comme $= C^4H^8Cl^2$; mais les bichlorures de ces radicaux ne sont pas communs, et il trouva

la densité de la vapeur parfaitement identique avec celle du chlorure élaylique. En attendant, nous ne sommes pas sûrs si c'est un *chlorure para-élaylique* $= C^2 H^4 Cl$, ou un *bichlorure d'éthérol* ou *chloride éthérolique* $= C^4 H^8 Cl^2$.

Il n'est pas décomposé par une dissolution alcoolique de potasse : par la distillation, il s'en va avec l'alcool, et l'eau l'en précipite intact. On peut de même le distiller sur du potassium, sans lui faire perdre son éclat. Dans ces deux cas, le chlore élaylique se décompose.

Exposé au contact du chlore, sous l'influence immédiate du soleil, ce chlorure problématique se change en une modification particulière de perchlorure acétique, c'est-à-dire en perchloride paracétique, que nous avons déjà décrit tome I, page 675.

Regnault essaya de pousser encore plus loin la substitution du chlore à l'hydrogène en opérant pendant plusieurs jours sous une couche d'eau, et sous l'influence directe du soleil; il sépara, par la distillation, le produit moins chloruré du produit plus chloruré : le premier s'en va à une température plus basse que le dernier. Mais ces expériences difficiles ne donnèrent pas de résultat certain; car pendant la distillation le produit moins volatil s'en allait avec le plus volatil, comme une huile volatile est entraînée par les vapeurs d'eau. Nous avons déjà décrit, dans le tome I, page 656, un pareil produit sous le nom de *perchlorure paraformique*. La partie moins volatile, qui contenait évidemment du chlorure oxalique, avec un poids spécifique de 1,604 et un point d'ébullition de 140°, *Regnault* la prit pour : $C^4 H^2 Cl^{10} = C^2 H^2 Cl^2 + C Cl^3$. Mais l'analyse donna pour cela trop d'hydrogène et trop peu de carbone; ce n'était donc évidemment qu'un mélange. Le poids spécifique de sa vapeur $= 6,974$ s'accorde avec l'hypothèse que les éléments se condensent en 4 volumes, et ne démontre pas que les corps mélangés ont une égale condensation. Le produit final est, comme nous l'avons déjà dit, formé de 1 atome de chlorure éthylique et de 2 atomes de chloride oxalique.

2. ÉLAYL ET SES COMBINAISONS.

Nous avons vu plus haut qu'en catalysant l'alcool par l'acide sulfurique à + 140°, le composé $C^4 H^{12} O^2$ (alcool) se dédouble en 1 atome d'oxyde éthylique, $= C^4 H^{10} O$, et 1 atome d'eau. Si la

catalyse se fait à + 165°, les éléments de l'alcool se groupent de manière à former 2 atomes d'élayl C^2H^4 et 2 atomes d'eau. L'élayl est un gaz permanent qui avait été d'abord appelé *gaz oléfiant*, à cause de sa propriété de se condenser avec le chlore en un liquide oléagineux. Le nom d'*élayl* vient d'ἔλαιον, huile, pour rappeler la première dénomination. Ce corps a été déjà décrit, dans le tome I, page 282, comme l'une des combinaisons les plus simples du carbone avec l'hydrogène, et nous l'avions signalé, en renvoyant ici, comme le radical de plusieurs éthers (1).

Dans le même tome I, j'ai déjà communiqué la méthode simple et ingénieuse de *Mitscherlich* pour partager l'alcool en élayl et en eau sans produits secondaires et sans coloration de l'acide sulfurique, seulement en empêchant la température de s'approcher trop de + 170°.

Dès que cette température est dépassée, l'acide sulfurique finit par devenir noir, et le gaz élayl qu'on obtient est mêlé de gaz acide carbonique et de gaz acide sulfureux : en agitant le mélange avec un lait de chaux, on absorbe ces deux derniers, et le gaz élayl reste pur. A une température plus élevée, le mélange contient aussi du gaz oxyde carbonique, que l'on ne peut pas ainsi enlever; mais en le condensant par le chlore, l'oxyde carbonique reste. Lorsque la température s'est élevée encore à un certain degré, il ne se dégage presque plus de gaz élayl : on n'obtient qu'un mélange de gaz oxyde carbonique et d'acide sulfureux.

Ces résultats ont lieu quand on distille 1 partie d'alcool avec 4 parties d'acide sulfurique. Il n'y a que le gaz qui se dégage le premier qui soit susceptible d'être purifié. Ce qui passe ensuite est souillé de gaz oxyde carbonique, et ne peut plus être purifié. En préparant le gaz d'après la méthode de *Mitscherlich*, on n'obtient ni acide carbonique, ni acide sulfureux, ni gaz oxyde carbonique : le gaz élayl contient seulement un peu de vapeur d'eau, d'alcool et d'éther, qu'on enlève en faisant passer le gaz par deux tubes courbés en U, dont le premier contient des fragments de pierre ponce humectés d'acide sulfurique concentré, et le second,

(1) Il est très-probable que cet élayl renferme le carbone sous forme d'oxalyl, et qu'il existe une combinaison de CH où le carbone est dans le même état que dans l'acide carbonique. En supposant que cette combinaison ait été produite dans des expériences chimiques, on peut l'avoir confondue avec l'élayl. Elle resterait donc encore à découvrir.

des fragments d'hydrate potassique solide, qui condensent les produits accidentels. On recueille ensuite le gaz sur du mercure pour l'avoir sec; si l'on ne tient pas à l'avoir sec, on peut le recevoir sur de l'eau bouillie.

Si l'on a affaire à un mélange d'élayl et d'oxyde carbonique, on peut le traiter par de l'huile d'olive qui absorbe le premier en laissant le dernier; mais l'huile n'absorbe pas complétement le gaz élayl, et il passe aussi un peu de gaz oxyde carbonique. En chauffant ensuite l'huile, on en dégage le gaz, sans doute plus pur qu'auparavant, mais pas encore dans un état de pureté parfaite. Au reste, cette méthode de purification n'est pas tout à fait praticable, parce que l'huile n'absorbe guère que son volume de gaz.

L'élayl est un gaz combustible, d'une odeur particulière, pas trop désagréable s'il est parfaitement exempt d'éther; dans le cas contraire, il a une odeur éthérée. D'après les expériences de *Faraday*, il se condense à — 100° en un liquide incolore, qui à — 115° ne prend pas encore l'état solide. Il ramollit, et dissout, comme une huile volatile, la résine et le lut qui entoure l'armure métallique de l'appareil. A — 75°, il exige une pression de 4 à 5 atmosphères pour se maintenir à l'état liquide, et à — 1°, il exige pour cela une pression de 42 ½ atmosphères. 100 parties d'eau dissolvent 15 ½ parties de gaz. (Voir le tome I.) Une solution saturée de sel marin en dissout seulement 10 parties. L'alcool et l'éther anhydre condensent, d'après *Faraday*, le double de leur volume de gaz élayl. L'alcool de 0,833 en absorbe, sur 100 parties, seulement 127 volumes; les huiles grasses, 122; l'huile de térébenthine, 250; l'essence de lavande, 209; et l'huile de pétrol, 269 volumes. Les solutions alcoolique et éthérée, mêlées avec le multiple de leur volume d'eau, n'abandonnent que la moitié du gaz absorbé; l'alcool même ne l'abandonne que par la chaleur; l'autre moitié reste en mélange dans la liqueur. L'élayl se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	2	85,7534
Hydrogène.. . . .	4	14,2466

Poids atomique : 175,20. Formule : $C\,H^2$. Le poids spécifique

du gaz est 0,96804, en admettant que 2 volumes de vapeur de carbone et 4 volumes de gaz hydrogène se sont condensés en 2 volumes. Le poids atomique, trouvé par l'expérience, est un peu plus élevé (voir tome I), parce qu'à l'époque où l'on faisait cette expérience par la pesée, on ignorait que le gaz fût mêlé d'oxyde carbonique.

Le gaz élayl est condensé par l'acide sulfurique anhydre, avec lequel il forme un composé cristallin déjà décrit tome I, page 612. On ne connaît pas encore d'oxyde élaylique qui corresponde à l'oxyde éthylique ou à l'éther, bien qu'il existe une combinaison qui, si l'on en explique exactement la composition, doive contenir de l'oxyde éthylique. Quoi qu'il en soit, on ne connaît pas encore de combinaisons de cet oxyde avec les acides, semblables à celles de l'oxyde éthylique; mais il existe des combinaisons de cet oxyde avec le soufre et les corps halogènes, qui sont tout à fait analogues à celles de l'éthyl avec ces mêmes corps.

Chlorure élaylique, $\text{C}\,\text{H}^2 + \text{Cl}$ (huile du gaz oléfiant, huile des chimistes hollandais). Ce corps fut découvert, du temps de la chimie dite antiphlogistique, par quatre chimistes hollandais, *Deimann*, *Troostwyk*, *Lauwerenburgh* et *Vrolich*. Il se produit lorsqu'on mêle ensemble des volumes égaux de gaz chlore et de percarbure d'hydrogène absolument pur. Au bout de quelques instants, ces gaz se condensent en produisant ce corps oléagineux.

Pour préparer ce produit, on se sert le plus convenablement de l'appareil décrit pour la préparation du chlorure para-élaylique. (Voir tome I.) On remplit le ballon de gaz élayl; d'un côté on fait arriver le gaz chlore sec, et, de l'autre, le même volume de gaz élayl. Le composé se forme ainsi dans un excès de gaz élayl, et on l'obtient exempt de chlore libre : il s'écoule par le tube du ballon dans le flacon placé dessous, qui n'exige pas de tube pour éconduire l'excès de gaz. On arrête l'introduction du gaz chlore avant que tout le gaz élayl soit condensé. Si l'on a employé un excès de chlore, celui-ci se dissout dans le chlorure, qui prend ainsi une odeur et une couleur jaune. On le dépouille de cet excès par l'agitation avec du mercure, ou en le mettant dans un flacon rempli de gaz élayl, qui se condense en chlorure par le gaz chlore dissous.

On peut aussi faire absorber le gaz élayl par le chloride antimo-

nique liquide anhydre, puis distiller la combinaison : celle-ci se décompose, et on obtient, dans le récipient, le liquide éthéré nageant sur un composé qu'il a produit avec le chloride qui a passé en même temps. Il reste, dans la cornue, le chloride métallique auquel le gaz élayl a enlevé une partie de chlore. Par le lavage à l'acide chlorhydrique, on dépouille le chlorure élaylique du chlorure antimonique, puis on lui enlève l'acide chlorhydrique par l'eau.

Quelque purs que soient les gaz qu'on emploie, ils forment toujours un peu d'acide chlorhydrique, lorsqu'ils ne sont pas complétement secs; car alors l'eau qu'ils contiennent cède son hydrogène au chlore pour former de l'acide chlorhydrique, et son oxygène produit un oxyde qui se mêle au chlorure élaylique, et qu'on peut éliminer soit par une distillation fractionnée, soit par l'emploi de réactifs capables de détruire la combinaison avec l'oxygène, sans attaquer le chlorure élaylique. Ce développement d'acide chlorhydrique a donné lieu à diverses hypothèses sur la nature de ce corps. Lorsque l'art de l'analyse était encore imparfait, et qu'on ne donnait pas assez d'attention aux petits détails, on n'était parvenu qu'à une connaissance incomplète du chlorure élaylique; mais dès que l'on eut aperçu le développement de l'acide chlorhydrique, on crut qu'il fallait attribuer ce phénomène à la décomposition du gaz oléfiant pur, et l'on a été conduit à diverses conjectures sur sa composition. Enfin, les chimistes, entre autres *Liebig*, ont découvert que ce corps oléagineux était un mélange de la combinaison oxygénée dont il s'agit. Pour en débarrasser le chlorure élaylique, on distille celui-ci jusqu'à ce que son point d'ébullition se maintienne à + 85°, température à laquelle il se dégage du chlorure exempt de mélange. On atteint le même but par la distillation avec de l'eau.

Le chlorure élaylique, mêlé de ces matières étrangères, prend une couleur brune quand on le chauffe avec la potasse caustique ou avec l'acide sulfurique concentré. Après ce traitement, on obtient le chlorure élaylique pur. Par la distillation, il ne renferme plus qu'un peu d'acide chlorhydrique, qu'on extrait par l'eau. Le corps qui colore la potasse en brun peut aussi s'enlever en grande partie par l'eau.

Le chlorure élaylique est un liquide incolore, très-fluide; son

odeur est agréable et éthérée, sa saveur douceâtre et aromatique. Dans ses propriétés physiques, il a tant de ressemblance avec le chlorure carbonique liquide (C Cl, tome I), qu'on peut à peine l'en distinguer par l'odeur et la saveur. Son poids spécifique est 1,247 à 18°; il entre en ébullition, suivant *Liebig*, à + 82°,4, suivant *Dumas*, à 80°, sous une pression de 0m,76; mais, sous l'eau, il commence à bouillir + 75°,66. Il distille sans altération, il brûle avec une flamme verdâtre, et en répandant une odeur d'acide chlorhydrique. Il communique son odeur à l'eau, sans s'y dissoudre sensiblement; il se dissout, au contraire, facilement dans l'alcool et l'éther. Il absorbe le chlore en se colorant en jaune verdâtre, et exhalant une odeur suffocante. Le chlore peut en être séparé de nouveau, mais il y exerce toujours une action décomposante, ainsi que nous le verrons plus loin. L'eau aussi bien que les alcalis extrayent le chlore, sans décomposer le chlorure élaylique. L'ammoniaque liquide y est sans action.

D'après les analyses concordantes de *Dumas*, de *Regnault* et de *Liebig*, le chlorure élaylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	24,292
Hydrogène.....	4	4,036
Chlore.....	2	71,672

Poids atomique : 618,48. Formule : $C^2 H^4 Cl^2$. La densité de sa vapeur fut trouvée par *Gay-Lussac* = 3,4484. D'après le calcul, elle est 3,4235, en admettant que 2 volumes de gaz élayl se combinent avec 2 volumes de gaz chlore, pour former 2 volumes de chlorure élaylique. Il résulte de ce rapport entre l'élayl et le chlore, que l'équivalent de l'élayl est représenté par $C^2 H^4$; car le chlore ne se combine pas par demi-équivalent.

Le chlore élaylique se combine avec les chlorures électropositifs; mais on n'a étudié qu'un petit nombre de ces combinaisons. Le chloride antimonique, $Sb Cl^3$, absorbe le gaz élayl avec tant de violence, que, si l'on ne refroidit pas le vase, la masse brunit par la chaleur qui se développe. Le produit saturé est solide, et se compose de $Sb Cl^3 + 2 \dot{C} H^2 Cl$. Sa transformation, par la distillation sèche, a déjà été décrite dans le tome I. Le biacichloride chromique absorbe le gaz élayl avec la même

violence, mais l'élayl se décompose par l'oxygène de l'acide chromique.

Transformations du chlorure élaylique. 1. Action de la *chaleur.* En faisant passer du chlorure élaylique par un tube de porcelaine incandescent, celui-ci se recouvre d'une couche de charbon, et il se dégage du gaz acide chlorhydrique et du gaz élayl intact; le chlore se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique : de 2 équivalents de chlorure élaylique résultent 2 atomes de carbone libre, 2 équivalents d'acide chlorhydrique et 1 équivalent d'élayl. Une petite partie du gaz élayl se décompose en carbone et en $C H^4$.

2. Par le *potassium* on le décompose, à une douce chaleur, en chlorure potassique et en gaz élayl.

3. Par l'*hydrate potassique*, dans l'eau, on l'altère peu. Par l'hydrate potassique, dans l'alcool, on le décompose difficilement; les produits qui se forment ne sont pas, comme on aurait pu le croire *a priori*, du chlorure potassique et de l'oxyde élaylique. 1 atome d'hydrate potassique décompose 2 atomes de chlorure élaylique, d'où résultent 1 atome de chlorure potassique, 1 atome d'eau et 1 atome de chloride acétique volatil $= C^4 H^6 Cl$, que nous avons décrit dans le tome I. L'oxygène de la potasse a échangé de 2 atomes d'élayl, $C^4 H^8$, un équivalent d'hydrogène, et $C^4 H^6$ s'est uni au second équivalent de chlore.

4. Action du *gaz ammoniac.* En faisant arriver du chlorure élaylique dans du gaz ammoniac, il se développe une épaisse fumée de sel ammoniac qui se précipite. Le gaz qui reste contient du nitrogène et un gaz combustible, et probablement du gaz élayl.

5. Par le gaz *chlore sec* on le transforme en chloride acétique. (Voir tome I.) Soumis à l'action du gaz chlore, sous l'eau et à la lumière directe du soleil, le chlorure élaylique se change, d'après *Mitscherlich*, en acide chlorhydrique et en chloride oxalique, $C Cl^3$.

Oxychlorure élaylique (chloréthal). Ce corps, découvert par *d'Arcet*, est la combinaison qui, dans la préparation du chlorure élaylique, se forme, avec de l'acide chlorhydrique, par la décomposition de l'eau. On l'obtient en soumettant à la distillation le produit brut de la réaction réciproque des gaz. Tant que le point d'ébullition ne dépasse pas $+ 85°$, il ne se dégage que du

chlorure élaylique qu'on recueille séparément. Après que le point d'ébullition a commencé à s'élever, toute distillation ne tarde pas à cesser, et ne recommence pas au-dessous de + 140°; de ce point la température s'élève peu à peu jusqu'à + 180°, puis elle reste stationnaire. On change alors de récipient, et le produit qui passe ensuite à + 180° est la combinaison nouvelle. Ce qui passe avant ce terme n'est qu'un mélange des deux corps.

Le chloréthal forme de $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{4}$ des produits obtenus de la réaction des deux gaz l'un sur l'autre. C'est un liquide extrêmement fluide, incolore, limpide, d'une odeur particulière, douceâtre, éthérée, analogue à celle de l'huile de vin, mais très-différente de celle du chlorure élaylique. Il est très-inflammable, et brûle avec une flamme verte. L'eau, l'acide sulfurique et les alcalis le décomposent, en détruisant l'oxyde, et en séparant une quantité plus ou moins grande de chlorure.

Suivant *d'Arcet*, qui l'a analysé, il contient :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	33,622
Hydrogène.....	8	5,586
Chlore.....	2	49,602
Oxygène.....	1	11,190

Poids atomique : 893,68. Formule : $C^2 H^4 O + C^2 H^4 Cl^2$. Il vaudrait la peine de distiller ce composé avec du biacétate ou bisuccinate potassique, dans l'intention d'obtenir des combinaisons d'oxyde élaylique avec l'acide acétique ou succinique. Peut-être arriverait-on au même résultat en traitant le mélange par l'alcool anhydre.

Bromure élaylique. Il a été découvert par *Sérullas* et décrit avec exactitude par *Regnault*. On l'obtient en faisant passer du gaz oléifiant dans du brôme, tant que celui-ci en absorbe. Les produits dus à la présence de matières étrangères dans le gaz oléfiant, sont analogues à ceux qui se forment dans la préparation du corps chloré correspondant; on purifie également le bromure de la même manière que celui-ci. Le bromure élaylique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable et d'une saveur fraîche et douceâtre, analogue à celle du chlorure. Il produit sur le

papier une tache graisseuse qui ne tarde pas à disparaître. Son poids spécifique est de 2,164 à +21°. Sous une pression de 0m,762, il entre en ébullition à +129°,5. Entre —12° et —15° il se prend en cristaux, qui ressemblent au camphre. Il est peu soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Le potassium le décompose à froid, en donnant du bromure potassique et un gaz combustible; l'emploi de la chaleur est suivi d'explosion. Une solution aqueuse d'hydrate potassique ne l'attaque pas, tandis qu'une solution alcoolique le décompose comme le chlorure élaylique. L'acide sulfurique ne l'attaque pas. Le gaz chlore le décompose sous l'influence de la lumière du soleil : la lumière jaunit, il se développe de l'acide chlorhydrique, mais il ne se dépose rien de cristallin. D'après le calcul, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	2	12,788
Hydrogène.	4	2,125
Brome.	2	85,087

Poids atomique : 1174,82. Formule : $C^2 H^4 Br^2$. La densité de sa vapeur, d'après les expériences de *Regnault*, est 6,485. D'après le calcul elle est 6,4941, en admettant que 2 volumes de gaz brome et 2 volumes de gaz élayl se condensent en 2 volumes.

Iodure élaylique. Il a été découvert par *Faraday* et étudié par *Regnault*. D'après *Faraday*, on l'obtient en remplissant un flacon de gaz oléfiant, y introduisant ensuite de l'iode, bouchant le flacon, et l'exposant aux rayons directs du soleil. Le gaz est peu à peu absorbé par l'iode, tandis qu'il se produit une combinaison cristalline. La réaction terminée, on ouvre le flacon, et on verse une solution faible d'hydrate potassique sur la combinaison, qui peut contenir de l'iode en excès. L'alcali s'unit à l'iode libre, et laisse l'iodure élaylique sans altération. On débarrasse ensuite cette combinaison de la potasse qui adhère, en la lavant avec de l'eau.

Regnault prépare l'iodure élaylique sans le concours de la lumière. Son procédé consiste à chauffer de l'iode dans un matras à long col, au bain-marie, entre + 50° et 60°, et à y introduire ensuite du gaz oléfiant pur. L'iode absorbe le gaz, et fond pendant

qu'il se sublime des aiguilles jaunes qui contiennent de l'iode libre : elles deviennent brillantes, incolores, en absorbant le gaz oléfiant. Toute la masse se change à la fin en un corps jaune ou blanc pulvérulent, d'où l'on extrait l'excès d'iode par une lessive potassique; elle devient par là incolore, et jaunit par la dessiccation.

E. Kopp prépare l'iodure élaylique en faisant passer des vapeurs d'iodure éthylique à travers un tube de porcelaine incandescent. On obtient ainsi des gaz combustibles qui, étant conduits par un récipient fortement refroidi, déposent un corps cristallisé, rouge brun, qui est de l'iodure élaylique, coloré par de l'iode libre, qu'on peut extraire par l'ébullition avec l'hydrate potassique. Chaque atome d'iodure éthylique donne naissance à des volumes égaux de gaz élayl et de gaz hydrogène.

L'iodure élaylique préparé par l'une ou l'autre méthode, on le dissout jusqu'à saturation dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, il se dépose en longues aiguilles flexibles, brillantes, un peu jaunâtres, qui, exprimées, perdent peu à peu leur couleur à l'air. L'iodure élaylique a une odeur éthérée, pénétrante, qui cause des maux de tête; sa saveur est douceâtre. Il ne conduit pas l'électricité. Son poids spécifique est, selon *E. Kopp*, $= 2,70$. Il fond à $+70°$ en un liquide jaunâtre, et se prend, par le refroidissement, en un tissu d'aiguilles. L'iodure élaylique peut se sublimer dans une atmosphère de gaz oléfiant; mais à $+85°$, il se décompose tant à l'air que dans le vide. Il se décompose aussi peu à peu sans le concours de la chaleur : il jaunit surtout sous l'influence de la lumière. Chauffé à l'air ou dans le vide, il se dédouble tout à fait en ses éléments : à l'air, il donne de la vapeur d'iode, du gaz hydrogène, et il reste du charbon. Il est peu inflammable, et s'éteint bientôt. Il est facile à réduire en poudre, il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; il s'y dépose en jaunissant, surtout dans l'éther. La solution alcoolique a une saveur sucrée, suivie d'un arrière-goût âcre. D'après l'analyse d'*E. Kopp*, l'iodure élaylique se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	2	8,531
Hydrogène..	4	1,417
Iode.	2	90,052

Poids atomique : 1761,19. Formule : $C^2 H^4 I^2$. Il provient de ce que 1 atome d'iodure éthylique, $C^4 H^{10} I$, se décompose à une certaine température, en $C^2 H^4 I$, en 1 atome d'élayl et en 2 atomes d'hydrogène.

L'iodure élaylique donne, selon *E. Kopp*, un composé cristallin avec le cyanure mercurique : on l'obtient en dissolvant l'un et l'autre dans l'alcool chaud. Par le refroidissement de cette solution, le composé se dépose en aiguilles blanches, formées de $Hg\,Cy + 2\,C^2 H^4 I$. Le produit fond à + 80°, sans se décomposer.

Transformations de l'iodure élaylique. Le chlore et le brome en expulsent l'iode, en donnant naissance au chlorure et au bromure correspondants. L'acide sulfurique ne dissout pas l'iodure élaylique; mais, par la chaleur, il se dégage de la vapeur d'iode et un gaz inflammable. Le potassium ne l'attaque pas à froid. L'hydrate potassique, en solution étendue, ne l'attaque pas non plus à froid, tandis qu'en solution concentrée il le décompose, quoique lentement. Sa solution alcoolique est décomposée par l'hydrate potassique; il se produit de l'iodure potassique et du gaz élayl, mais la plus grande partie se change en iodide acétique, $C^4 H^6 I$, déjà décrit tome I. En distillant la solution, il passe de l'iodide acétique avec l'alcool; on le précipite par l'eau. Aux détails de *Regnault*, communiqués dans le tome I, page 683, nous pouvons ici ajouter les résultats d'*E. Kopp*. D'après ce dernier chimiste, l'iodide acétique est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur alliacée, de 1,98 poids spécifique, et bouillant à + 56°. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique, l'acide nitrique étendu et l'acide chlorhydrique ne l'attaquent pas. L'acide nitrique concentré le décompose.

Sulfure élaylique. D'après *Lœwig* et *Weidmann*, l'élayl peut se combiner en plusieurs proportions avec le soufre. On obtient ces combinaisons en décomposant le chlore élaylique dans l'alcool par les différents sulfures du potassium; celui-ci échange son soufre contre le chlore.

On obtient le *monosulfure élaylique*, $C^2 H^4 S$, en versant une solution de chlorure élaylique sur le monosulfure potassique, $\dot{K}$, dans un flacon qu'on ferme aussitôt. La liqueur ne tarde pas à devenir rouge vif; il se produit une combinaison de sulfure po-

tassique avec le sulfure élaylique, analogue à celle du sulfure potassique avec le sulfure éthylique. On décante la solution claire, et on l'expose à l'air; la couleur rouge disparaît, le sulfure potassique se change en sulfite, et le sulfure élaylique se dépose sous forme d'une poudre blanche. Lors même que le sulfure potassique contiendrait un peu de $\overset{\text{II}}{\text{K}}$, on obtient le sulfure élaylique pur en filtrant la liqueur dès que la coloration a passé au jaune. Si on tarde à le faire, le produit pourrait être mêlé de soufre libre. Quant aux propriétés de ce sulfure élaylique, on ne sait autre chose, si ce n'est que c'est une poudre d'un blanc de neige. Il se compose de :

	Atomes	Centièmes.
Carbone.	2	39,963
Hydrogène.	4	6,639
Soufre.	1	53,398

Poids atomique : 375,95. Formule : $C^2 H^4 S$.

Le *bisulfure élaylique*, $C^2 H^4 S^2$, s'obtient de la même manière : seulement, au lieu de $\overset{\text{I}}{\text{K}}$, il faut employer $\overset{\text{II}}{\text{K}}$, et il faut conserver la solution dans un flacon constamment fermé. L'échange ne s'opère que lentement; il n'est terminé qu'au bout de 12 à 14 jours. Le bisulfure élaylique se dépose; on le lave bien à l'eau.

Le bisulfure élaylique est une poudre fine, jaunâtre, d'une saveur douce particulière, et fusible à quelques degrés au-dessus de + 100°. A une chaleur plus forte, il bout; il passe à la distillation un liquide jaune sulfuré, et il reste du charbon contenant du soufre. Il peut être enflammé et brûle avec une flamme bleue, en répandant une odeur d'acide sulfureux. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool qui peut être enlevé par la distillation. La potasse caustique en dissout très-peu à la température de l'ébullition, et ce qui s'était dissous se dépose intact par le refroidissement. D'après l'analyse de *Lœwig* et *Weidmann*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	2	26,052
Hydrogène. . . .	4	4,328
Soufre.	2	69,620

Poids atomique : 576,70.

Quinquésulfure élaylique, $C^2 H^4 S^5$. On l'obtient en employant le $K S^5$. Il se précipite peu à peu à l'état d'un blanc d'œuf coagulé. Par la réaction de la solution du chlore élaylique sur $K S^5$, la liqueur ne se colore pas en rouge, parce que les deux sulfures ne forment pas de combinaison. Avec $K S^3$, la liqueur devient rouge, parce qu'il se forme une combinaison de sulfure élaylique avec K S, pendant qu'il se produit du quinquésulfure élaylique.

Le quinquésulfure élaylique forme une masse jaunâtre, qu'on lave bien à l'eau et qu'on dessèche au bain-marie; il se ramollit, se tasse, devient d'un jaune foncé, brillant et élastique comme le caoutchouc. Par la chaleur, il se développe une odeur qui excite un larmoiement comme le quinquésulfure hydrique. Il fond au-dessus de + 100°, et à quelques degrés au-dessus il se décompose en donnant naissance aux mêmes produits que le bisulfure. Il est parfaitement insoluble dans une solution bouillante de potasse caustique, et se compose, d'après les analyses de *Lœwig* et de *Weidmann*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	12,744
Hydrogène....	4	2,117
Soufre.....	5	85,139

Poids atomique : 1178,95. Formule : $C^2 H^4 S^5$.

Sulfhydrate élaylique. *Lœwig* et *Weidmann* ont essayé de préparer ce composé en dissolvant ensemble du sulfhydrate potassique et du chlorure élaylique dans de l'alcool, et distillant la solution; il se produit du sulfhydrate élaylique qui est entraîné par l'alcool, mais ne peut en être séparé par l'eau. On n'a pas essayé de l'en séparer par le chlorure calcique. Le produit de la distillation mêlé avec l'eau laisse, au contact de l'air, déposer peu à peu du bisulfure élaylique; l'hydrogène du sulfide hydrique s'oxyde pour former de l'eau. Le produit de la distillation contient, en outre, du sulfide hydrique libre. En décomposant celui-ci par une solution d'acétate plombique, ajoutée jusqu'à cessation de précipité, on obtient une liqueur qui, filtrée, renferme le sulfhydrate élaylique dans de l'alcool mêlé d'eau. En traitant cette solution par des sels métalliques, les sulfures métalliques combinés avec

le sulfure élaylique se précipitent, comme cela a lieu pour les combinaisons éthyliques correspondantes. *Lœwig* et *Weidmann* analysèrent la combinaison plombique, et en déduisirent, pour le sulfhydrate élaylique, la composition suivante :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	38,679
Hydrogène.....	6	9,639
Soufre.....	2	51,682

Poids atomique : 388,43. Formule : $C^2 H^4 S + H^2 S$.

Le sulfhydrate élaylique précipite le chlorure ferrique en vert, l'acétate plombique en jaune de soufre (ce précipité blanchit peu à peu à l'air), le sulfate cuivrique en bleu, le nitrate argentique, les chlorures platinique et aurique en jaune.

La liqueur alcoolique, d'où le sulfhydrate élaylique a été séparé par la distillation, dépose, si l'on prolonge la distillation, un liquide oléagineux qui se prend en masse par le refroidissement. On obtient le même liquide en distillant un mélange de chlorure élaylique et d'oxychlorure élaylique avec de l'alcool et du monosulfure potassique. L'alcool n'en entraîne qu'une petite partie, que l'on précipite par l'eau. On obtient le reste en distillant le résidu avec de l'eau dans une cornue.

Le produit précipité de l'alcool par l'eau, aussi bien que celui qui passe avec l'eau à la distillation, se prend, par le refroidissement, en une masse bleu jaunâtre qui fond à + 100°. Il est cassant, et, à l'état sec, ne peut pas être distillé sans décomposition. Sa composition est analogue à celle de l'oxychlorure élaylique; il est formé de 1 atome de bisulfure élaylique et de 1 atome de sulfhydrate élaylique. *Lœwig* et *Weidmann* l'ont trouvé composé de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	25,773
Hydrogène.....	10	5,352
Soufre.....	4	68,875

Poids atomique : 1165,88. Formule : $C^2 H^4 S^2 + (C^2 H^4 S + H^2 S)$.

Acide sulfélaylique. En traitant l'un des sulfures élayliques précédents par l'acide nitrique, on obtient un sulfacide copulé découvert par *Lœwig* et *Weidmann*, qui l'ont appelé *acide sulféthéro-sulfurique.*

On dissout le sulfure élaylique à chaud dans de l'acide nitrique étendu, et on évapore la solution au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide nitrique. On dissout le résidu dans l'eau et on évapore la liqueur; on répète cette opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'odeur d'acide nitrique. Le résidu est le nouvel acide mêlé d'acide sulfurique. On le dissout dans l'eau, on sature la solution par du carbonate barytique, on sépare le sulfate barytique par le filtre, et on évapore la solution du nouveau sel barytique jusqu'à cristallisation. On purifie le sel par des cristallisations répétées, on le dissout dans l'eau, on précipite la baryte exactement par l'acide sulfurique, et on filtre la liqueur; par l'évaporation, l'acide sulfélaylique se dépose en beaux cristaux incolores, dont la forme n'a pas été décrite.

Il a une saveur fortement acide, il se dissout facilement dans l'eau, et sa solution n'est pas décomposée par l'ébullition. Il n'est pas volatil, et se décompose par la distillation sèche. D'après l'analyse du sel barytique, on a ainsi calculé la composition de l'acide hydraté :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	4	10,812
Hydrogène.	12	2,694
Soufre.	5	36,118
Oxygène.	14	50,376

Poids atomique : 2779,11. Formule : $(C^2 H^4 S + C^2 H^4 \dddot{S}^2) + \dot{H} \dddot{S}$. Le poids atomique de l'acide hydraté est 2554,15. Le contenu de 2 atomes d'eau équivaut à 8,214 pour cent. La copule de cet acide est une combinaison de 1 atome de sulfure élaylique avec 1 atome de $C^2 H^4 \dddot{S}^2$, ce qui est exactement la moitié de ce que nous avons appelé plus haut quadrisulfate éthérolique $= C^4 H^8 \dddot{S}^4$, et qui semble montrer que ce dernier n'est autre chose que $2\ C^2 H^4 \dddot{S}^2$. L'acide copulé sature 2 atomes de base; c'est peut-être un acide double, composé de deux acides copulés : $\dot{H} \dddot{S} + C^2$

$H^4 S$ et $\dot{H}\,\dddot{S} + C^2 H^4 \dddot{S}^2$. *Lœwig* et *Weidmann*, en établissant la composition de cet acide, n'admirent que la moitié du poids atomique, ce qui ferait, chose inadmissible, 2 $\frac{1}{2}$ atomes de soufre dans 1 atome d'acide.

Les sulfélaylates, comme en général les sels formés par les sulfacides copulés, paraissent être très-solubles dans l'eau, et ne pas donner de précipité avec les sels métalliques neutres. On n'en a analysé qu'un seul, le

Sulfélaylate barytique, $2\,\dot{B}a\,\dddot{S} + (C^2 H^4 S + C^2 H^4 \dddot{S}^2) + 2\,\dot{H}$. Il se dépose en cristaux blancs, dont la forme n'a pas été indiquée. A + 140°, il ne perd pas d'eau, et ne se décompose pas; mais, à une température plus élevée, il abandonne d'abord son eau, et se décompose ensuite immédiatement avec dégagement d'acide sulfureux et de produits empyreumatiques qui renferment du soufre et de l'acide sulfurique. Il reste, dans la cornue, un mélange de charbon et de sulfate barytique.

Combinaisons de l'élayl avec d'autres corps. L'élayl ne peut se combiner directement qu'avec un très-petit nombre de corps; mais, à l'état naissant, il produit plusieurs combinaisons. Il a surtout une grande affinité pour le platine et les composés platiniques.

Lorsqu'on mêle une solution concentrée de sulfate d'oxyde platinique avec de l'alcool et qu'on abandonne le mélange à lui-même, il prend insensiblement une couleur foncée, et dépose une poudre noire extrêmement fine; quand ce dépôt s'est formé, la liqueur est incolore. Si on emploie la chaleur de l'ébullition, le précipité s'opère en peu de temps et forme des flocons noirs. La liqueur surnageante contient du bisulfate éthylique. Le précipité noir renferme du platine réduit, l'oxygène de l'oxyde a produit dans l'alcool de l'aldéhyde, de l'acétate éthylique, en un mot, les corps qui résultent de la décomposition de l'alcool par des corps oxydants.

Cette réaction entre l'oxyde platinique et l'alcool fut étudiée pour la première fois par *Edmond Davy*, qui, toutefois, dirigea principalement son attention sur le précipité de platine. Ce précipité présente d'une part, à un degré extraordinaire, la force catalytique du platine très-divisé, et possède d'autre part la pro-

priété inattendue, étant chauffé seul, de se consumer avec une sorte d'explosion et une flamme rougeâtre, et de laisser une poudre grise de platine métallique. D'après une analyse imparfaite de *E. Davy*, le précipité noir serait composé de 96,25 de platine et d'un produit détonnant, dont nous ferons plus tard connaître la nature.

Des expériences postérieures de *Zeise* firent voir qu'on obtient une préparation de platine douée des mêmes propriétés, en faisant bouillir du chlorure platineux très-divisé avec de l'alcool de 0,823, jusqu'à ce que le chlorure soit décomposé. Le chlore se transforme en acide chlorhydrique, qui rend la liqueur acide et donne une odeur d'éther, sans qu'on puisse cependant séparer de l'éther par l'eau.

Dans cette réaction le chlorure du sel agit sur l'alcool, à la manière du chlorure libre; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'aldéhyde et plusieurs autres produits susmentionnés; et le platine, ainsi que nous le verrons bientôt, reste en combinaison avec des principes constituants de l'alcool. Ces principes de l'alcool constituent un carbure d'hydrogène, sur la nature duquel les opinions sont partagées. *Zeise* lui-même le prend pour de l'*éthérole*, $C^4 H^8$, corps dont nous avons mentionné plus haut une combinaison neutre avec le bisulfate éthylique. Mais en partant de la quantité qui entre en combinaison avec le chlorure platineux, on trouve que son atome pèse moitié moins que celui de l'éthérole, c'est-à-dire qu'il a la composition de l'*élayle*, $C^2 H^4$. Des considérations théoriques de *Liebig* le représentent comme de l'*acétyle*, $C^2 H^3$; et quoique cette manière de voir n'ait pas encore été justifiée par les analyses, elle n'est pas sans importance, attendu que l'acétyle est un radical électronégatif, comme le soufre, le phosphore, etc., et pourrait par conséquent s'unir aux métaux aussi bien que ces derniers. Cependant, aussi longtemps que cette dernière théorie n'est pas appuyée par l'analyse, je regarderai le corps combiné avec le platine comme de l'*élayle*. Voici la théorie de sa formation : Lorsque le chlore exerce son action sur l'alcool et produit de l'acide chlorhydrique, l'influence catalytique de ce dernier opère une autre décomposition de l'alcool: 1 atome d'alcool, $C^4 H^{12} O^2$, donne 2 atomes d'eau et 1 équivalent d'élayle, et il est probable que cette décomposition est provoquée par l'affinité du platine pour l'élayle. Il est facile à démontrer que cette dé-

composition est due à une catalyse. En effet, lorsqu'on traite le chlorure platinique par de l'alcool tenant de l'hydrate de potasse en dissolution, l'hydrogène d'une partie de l'alcool se porte sur l'oxygène séparé de la potasse au moyen du chlore; il se forme de l'eau et de l'aldéhyde, et l'on obtient du platine métallique exempt de tout corps combustible. Si, au contraire, le corps combiné avec le platine était de l'*acétyle*, il est évident qu'il manquerait un double atome de chlore pour sa formation d'après le procédé ordinaire; cependant ceci pourrait s'expliquer en admettant que le sel de platine décompose l'alcool, par catalyse, en éthérole et en eau, et qu'en perdant son contenu de chlore, il enlève 2 atomes d'hydrogène à l'éthérole naissant, ce qui donnerait 1 double atome d'acétyle. Mais dans cette théorie il se produirait deux fois autant d'acétyle qu'on en trouve réellement combiné avec le platine dans plusieurs corps de cette espèce.

Élayure platinique. Indépendamment des deux méthodes de préparation déjà rapportées, *Zeise* en a indiqué une autre qui consiste à plonger du cuivre métallique dans une solution de chlore platinique; par ce moyen le cuivre se combine avec le chlore, et précipite insensiblement l'élayure platinique. Il se précipite aussi par le mercure, mais alors il peut être souillé de chlorure mercureux. Toutes ces méthodes fournissent un mélange d'élayure et de platine métallique; la dernière méthode donne le plus d'élayure et le moins de platine élémentaire; mais pendant la précipitation on voit s'élever constamment des bulles gazeuses du cuivre, ce qui indique ou que le métal s'unit à une moindre proportion d'élayle que celle qui correspond au contenu d'élayle dans le chlorure, ou qu'il s'opère une décomposition partielle de l'élayure platinique. Lorsque la précipitation se fait au moyen du mercure, l'excès de celui-ci forme un amalgame avec le platine non combiné avec l'élayle, ce qui paraît annoncer un commencement de décomposition.

L'élayure platinique possède la force catalytique du platine très-divisé, à un degré plus élevé que ce dernier; en outre, sa faculté absorbante pour les gaz est supérieure. *Döbereiner* a découvert qu'il condense le gaz oxygène de préférence à d'autres gaz, en sorte qu'après la dessiccation à l'air il renferme une quantité

incroyable de gaz oxygène dans ses pores. *Döbereiner* indique que 18 grains de ce corps renferment un pouce cube d'oxygène, et il conclut par le calcul que le gaz s'y trouve dans un état de condensation qui correspond à une pression de 1000 atmosphères. Mais ce calcul, qui repose sur la comparaison entre les poids spécifiques du platine précipité par la voie humide et du platine forgé, ne paraît pas bien fondé, attendu que nous ignorons le poids spécifique de l'élayure platinique. Ce contenu d'oxygène fait que, lorsqu'on chauffe l'élayure platinique, l'élayle brûle avec explosion et une flamme rouge. A la longue, l'élayle se décompose, et il reste du platine très-divisé. Lorsqu'on fait digérer l'élayure avec de l'acide chlorhydrique, l'hydrogène de l'acide s'oxyde au moyen de l'oxygène de l'élayure, et l'on obtient du chlorure platineux dissous dans l'acide. Lorsqu'on le fait digérer avec de l'acide oxalique ou formique, l'oxygène condensé produit de l'acide carbonique, et les acides sont décomposés.

Élaylo-chlorure platineux, $C^2 H^4 + Pt Cl$. On l'obtient en dissolvant dans l'alcool du chlorure platinique pur et exempt d'acide nitrique, mais pouvant contenir sans inconvénient un excès d'acide chlorhydrique, et en distillant la dissolution jusqu'à ce qu'une grande partie de l'alcool ait passé. Dans cette opération, l'alcool fait passer le chlorure platinique à l'état de chlorure platineux, avec formation des produits ordinaires, aldéhyle, acétate, oxyde éthylique, etc.; le chlore dégagé se transforme en acide chlorhydrique, dont la force catalytique, favorisée par l'affinité du chlorure, décompose 1 atome d'alcool en 2 atomes d'eau et en 2 atomes d'élayle, qui se portent sur le chlorure platineux. La combinaison produite, qui résulte d'affinités peu énergiques, se conserve d'autant mieux dans la liqueur, qu'il y a plus d'acide chlorhydrique. Cependant elle commence d'ordinaire à se décomposer même avant que tout le chlorure platinique soit réduit; il se forme de l'élayure platinique, de la résine d'aldéhyde, et d'autres produits d'une catalyse plus avancée. Il n'y a pas de règle déterminée pour le moment où il faut interrompre la distillation. L'alcool est séparé du résidu par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, et sur un vase contenant de la chaux vive en poudre fine ou de l'hydrate de potasse, pour absorber l'acide chlorhydrique. Le résidu sec est traité par de l'eau aiguisée d'acide

chlorhydrique, afin de séparer le chloro-élayure de la résine; après quoi on évapore de nouveau, comme il vient d'être dit. — Une autre méthode consiste à dissoudre du chlorure sodico-platinique dans de l'alcool, et à distiller la solution, après y avoir ajouté un peu d'acide chlorhydrique. Dans cette distillation, la combinaison se maintient mieux à l'état de sel sodique double, et il ne se forme que peu d'élayure platinique et de résine. La liqueur qui reste dans la cornue est filtrée, et mêlée avec de l'ammoniaque caustique. S'il se présente du sel ammoniac de platine, cela prouve qu'il est resté du chlorure platinique non réduit; dans ce cas, on ajoute de l'ammoniaque pour précipiter ce sel, on filtre, on verse de nouveau de l'ammoniaque, mais en quantité insuffisante pour neutraliser l'acide chlorhydrique, et on fait évaporer la liqueur dans un endroit obscur, au moyen d'une cloche d'évaporation. Par ce moyen il cristallise un sel ammoniac double. On rassemble les cristaux, on les débarrasse de l'eau mère qui contient du chlorure sodique, on les dissout dans une petite quantité d'eau contenant de l'acide chlorhydrique, on précipite aussi exactement que possible le chlorure ammoniac au moyen du chlore platinique, et on fait évaporer jusqu'à siccité le liquide jaune qui reste dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de la chaux ou de l'hydrate potassique, en ayant soin d'interdire l'accès de la lumière, qui colorerait facilement le sel en vert, en brun, et à la fin en noir. La méthode la plus facile pour obtenir ce sel quelque peu pur consiste, comme je le ferai voir plus bas, à combiner l'élaylo-chlorure platineux impur avec le chlorure potassique ou ammonique, à purifier le sel double ainsi produit par la cristallisation, à le redissoudre dans l'eau, à précipiter le chlorure potassique ou ammonique aussi exactement que possible par le chlorure platinique, à filtrer la solution, et l'évaporer à l'obscurité dans le vide. L'élaylo-chlorure platineux reste sous forme d'une masse gommeuse, jaune de miel, mêlée çà et là de grains opaques qui toutefois ne diffèrent pas du reste de la masse. Le sel ne s'humecte pas à l'air, et se conserve sans altération dans un endroit obscur; mais lorsqu'il est frappé par la lumière, il noircit insensiblement à la surface, et il s'évapore de l'acide chlorhydrique. La partie noircie est formée d'une combinaison de platine et de carbone. Dans la distillation sèche, il fournit de l'acide chlorhydrique, des gaz combustibles et du chlorure de platine. Le sel se dissout très-

lentement dans l'eau et dans l'alcool. Une addition d'acide chlorhydrique accélère considérablement la dissolution dans les deux cas. La solution a une couleur jaune. La solution dans l'eau pure éprouve peu à peu une décomposition spontanée. Lorsqu'on la fait bouillir, il se forme de l'acide chlorhydrique dans la liqueur, il se précipite du carbure de platine, et il se dégage du gaz élayle qu'on peut recueillir. Une addition d'acide chlorhydrique s'oppose à la décomposition spontanée; et si l'acide est en quantité suffisante, la solution supporte même l'ébullition sans se décomposer. La solution alcoolique, desséchée sur du verre ou sur du platine, et chauffée ensuite jusqu'au rouge, laisse un enduit miroitant de platine métallique. L'enduit miroitant de platine, dont l'industrie revêt la faïence, s'obtient avec du chlorure platinique et de l'huile de térébenthine, et pourrait bien provenir d'une combinaison platinique analogue avec un autre carbure hydrique. Il serait intéressant pour la théorie d'examiner la préparation dont il s'agit.

Lorsqu'on dissout de l'élaylo-chlorure platineux dans l'eau, qu'on mêle la solution avec de l'hydrate magnésique et qu'on agite bien le mélange, il se forme du chlorure magnésique qui se dissout, et il se précipite de l'*élayure d'oxyde platineux* sous la forme d'une masse mucilagineuse, gris brun, qui ne tarde pas à noircir et à devenir plus épaisse. On extrait ensuite l'excès d'hydrate magnésique au moyen de l'acide nitrique étendu, et, après avoir lavé le résidu en le préservant du contact de la lumière, on le dessèche dans le vide. La même combinaison se précipite à froid au moyen de la potasse, mais dans ce cas il ne se décompose qu'une partie du sel; si on fait bouillir, le résidu se décompose à son tour, mais avec développement de gaz et réduction visible de platine. Lorsqu'on chauffe la combinaison, elle se consume avec explosion, et laisse une poudre dispersée de platine pur.

Les essais analytiques entrepris sur l'élaylo-chlorure platineux n'ont jamais donné de résultats certains, parce qu'il est presque impossible de se procurer ce corps à l'état pur, anhydre et sans altération; mais sa composition peut se déduire avec certitude de l'analyse de ses sels doubles, ainsi qu'on le verra plus loin. Il résulte d'un double atome d'élayle et de 1 atome de chlorure platineux $= \text{C}\,\text{H}^2 + \text{Pt}\,\text{Cl}$.

Le chlorure platineux peut aussi se combiner avec une quantité double d'élayle, et former un *biélaylo-chlorure platineux*, bien que cette combinaison ait par elle-même moins de stabilité que la précédente. Elle se forme lorsqu'on mêle une solution d'élaylo-chlorure platineux dans l'eau avec du nitrate argentique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et en ayant soin de ne pas ajouter un excès du sel argentique. Par ce moyen la moitié du chlorure platineux se décompose, on obtient un précipité jaune de chlorure argentique platinifère, et la solution retient une combinaison de 2 atomes doubles d'élayle avec 1 atome de chlorure platineux $= 2\text{C}\ \text{H}^2 + \text{Pt}\ \text{Cl}$. Quelques instants après que le sel argentique a été séparé par la filtration, elle commence à se décomposer, la liqueur retient de l'acide chlorhydrique, et il se forme un précipité noir, abondant, qui n'a pas été examiné, mais qui est peut-être de l'acétylure platinique formé par la transformation du $\text{C}^4\ \text{H}^8$ en $\text{C}^4\ \text{H}^6$ au moyen du chlore et du chlorure. On ne sait pas si une addition d'acide chlorhydrique empêcherait la décomposition de la combinaison dissoute.

Lorsqu'on mêle de l'élaylo-chlorure platineux avec du chlorure sodique, potassique ou ammonique, le sel ajouté s'unit à la moitié du chlorure, et l'on obtient un sel double qui retient en combinaison l'autre moitié du chlorure avec la totalité de l'élayle, et il se forme un sel triple de biélaylo-chlorure platineux avec le sel double qui vient de se produire.

Sels doubles d'élaylo-chlorure platineux. Le premier de ces sels a été découvert par moi. Je l'ai obtenu en distillant une solution alcoolique de chlorure sodico-platinique pour séparer l'alcool, et en neutralisant à peu près le résidu acide par le carbonate potassique; au bout de 12 heures il s'est déposé, en beaux cristaux, un sel jaune citron qui, ayant été chauffé, a pris feu et a brûlé avec flamme et boursouflement, comme un sel à acide organique. Il a été examiné par *Magnus*, qui a trouvé qu'il contenait un corps éthéré particulier; mais c'est à *Zeise*, qu'on doit la connaissance de sa véritable constitution. Il montra que ces sels se composent de 1 atome de chlorure alcalin et de 2 atomes d'élaylo-chlorure platineux, ou, si l'on aime mieux, de 1 atome de sel double et de 1 atome de biélaylo-chlorure platineux, c'est-à-dire qu'on peut les

représenter, soit par R Cl + 2 (Pt Cl + $C^2 H^4$), soit par (R Cl + Pt Cl) + (Pt Cl + $C^2 H^4$).

Élaylo-chlorure platinoso-potassique, K Cl + 2 (Pt Cl + $C^2 H^4$). *Zeise* le prépare en mêlant de l'élaylo-chlorure platineux avec du chlorure potassique, évaporant dans le vide jusqu'à siccité, redissolvant dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, séparant la solution de l'élayure de platine, de la résine, etc., par la filtration, et évaporant de nouveau. Les évaporations doivent s'opérer à l'abri de la lumière. Le sel se prend facilement en cristaux assez volumineux, réguliers, jaune citron, et presque transparents. Il contient 4,625 pour 100 ou 2 atomes d'eau de cristallisation, qu'il perd peu à peu dans le vide, et qu'il est très-facile de séparer à + 100° dans un courant d'air sec. Dans cette opération le sel n'éprouve d'autre changement que de perdre sa transparence. A la distillation sèche, il donne les mêmes produits que l'élaylo-chlorure platineux. Il exige, pour se dissoudre, 5 parties d'eau chaude dont la température n'a pas été bien déterminée, et un peu plus d'alcool. La solution a une saveur astringente, métallique et persistante, rougit le papier de tournesol, a une couleur jaune, et supporte une température de + 90°; mais alors ce sel commence à se décomposer, et fournit les mêmes produits que l'élaylo-chlorure platineux. Cependant la décomposition ne dépasse pas une certaine limite; après quoi l'acide chlorhydrique formé dans la liqueur préserve le sel d'une décomposition ultérieure. Une addition d'acide chlorhydrique ou sulfurique, ou même d'acide nitrique, s'oppose à la décomposition, et permet de faire bouillir longtemps la solution sans qu'elle s'altère. La lumière solaire décompose le sel tant solide que dissous; le sel commence à prendre une couleur verdâtre à la surface, et il finit par noircir; dans ce phénomène, il se développe de l'acide chlorhydrique, et il reste du carbure platinique avec du chlorure potassique. *Zeise* dit que lorsqu'on conduit du gaz hydrogène dans la solution, il se forme de l'acide chlorhydrique, et il se précipite de l'élayure platinique jusqu'à ce que la liqueur ait atteint un certain degré d'acidité. Lorsqu'on fait passer du gaz hydrogène sur le sel en poudre et chauffé, il se décompose complétement. Le gaz chlore n'agit sur le sel en poudre qu'à l'aide de la chaleur; on obtient du chlorure potassico-platinique, du gaz acide chlorhydrique, et un sublimé de sesquichlorure carbonique C Cl^3

en cristaux. Le nitrate d'argent en dissolution décompose le chlorure platinoso-potassique, en laissant du biélayure chloro-platineux dans la liqueur.

Élaylo-chlorure platinoso-sodique, $Na\,Cl + 2\,(Pt\,Cl + C^2H^4)$. C'est un sel très-soluble dans l'eau et difficile à obtenir cristallisé.

Élaylo-chlorure platinoso-ammonique, $Am\,Cl + 2\,(Pt\,Cl + C^2H^4)$. On le prépare comme le sel potassique, en substituant à la potasse l'ammoniaque. Ses cristaux sont plus gros, mais de la même forme que ceux du sel potassique : il renferme probablement 2 atomes d'eau de cristallisation. Il est plus soluble que le sel potassique, tant dans l'eau que dans l'alcool. Au reste, il lui ressemble dans ses réactions, en tenant compte de la différence de la base.

Élaylo-chlorure platineux ammoniacal, $2\,C^2H^4\,Cl + NH^3$. Il se précipite quand on mêle la solution d'un des sels précédents dans l'eau avec de l'ammoniaque caustique. Par ce moyen elle se précipite sous la forme d'une poudre jaune citron. Il vaut mieux se servir du carbonate ammonique dans cette précipitation ; car si l'on ajoute un excès d'ammoniaque caustique, celle-ci exerce une action décomposante sur le précipité. Le sel en question n'étant pas tout à fait insoluble dans l'eau, doit être précipité de solutions concentrées, et lavé avec très-peu d'eau. Il est à peu près aussi soluble dans l'eau que le gypse, mais l'alcool le dissout un peu plus abondamment. La lumière solaire le décompose, et le transforme en un mélange de chlorure ammonique et de carbure platinique. L'évaporation fait éprouver la même altération à sa solution dans l'eau. La solution alcoolique peut être évaporée jusqu'à siccité sans décomposition sensible, mais le résidu ne montre aucun indice de cristallisation. Dans la distillation sèche, il fournit de l'acide chlorhydrique et du sel ammoniac, et il reste du carbure platinique. La potasse en dégage de l'ammoniaque par l'ébullition.

Zeise a analysé tous ces sels avec le plus grand soin, mais c'est l'analyse du sel potassique qui a fourni le résultat principal. Cette analyse a donné :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	4	6,485
Hydrogène.....	8	1,077
Chlore	6	28,702
Platine.....	2	53,185
Potassium.....	1	10,551

Poids atomique : 4633,26. Formule : $K\,Cl + 2\,(Pt\,Cl + C^2\,H^4)$.

On obtiendrait très-probablement des combinaisons analogues avec les métaux qui accompagnent le platine, peut-être même avec d'autres métaux. C'est encore un champ à explorer. Il serait très-intéressant de savoir si l'on ne pourrait pas copuler les bases de *Gros* et de *Reiset* avec l'élayl, par un traitement convenable avec l'élaylo-chlorure platineux ammoniacal.

3. COMBINAISONS MÉTHYLIQUES.

Pendant la distillation sèche du bois, on obtient, entre autres produits, un corps qui a toutes les propriétés de l'alcool de vin, sans en avoir cependant la composition. Ce corps est un liquide qui a reçu le nom d'*esprit de bois*. Par l'influence des acides, il se transforme en un oxyde basique qui se combine avec les acides pour former des éthers particuliers ; il a, comme l'oxyde éthylique, une modification isomérique indifférente qui correspond à l'éther, mais qui a la forme de gaz à la température ordinaire de l'air.

L'esprit de bois était depuis assez longtemps employé comme combustible pour les lampes, sans qu'on se fût aperçu de sa propriété de former des éthers composés. Cette propriété fut découverte et étudiée par *Dumas* et *Péligot*. Ils appelèrent le radical composé *méthyl*, de μέθυ, vin, d'où le nom de la base, *oxyde méthylique*. Les transformations et les combinaisons de l'oxyde méthylique ressemblent tellement à celles de, l'oxyde éthylique, que nous ne nous y arrêterons pas. L'esprit de bois se compose de $C^2\,H^8\,O^2$. Par la catalyse, il se partage en 1 atome d'eau et en 1 atome d'oxyde méthylique, qui est $C^2\,H\,O$.

Oxyde méthylique.

L'oxyde méthylique, jouant le rôle de base, ne peut, pas plus que l'oxyde éthylique, s'obtenir à l'état libre; car, en essayant de le séparer de ses combinaisons avec les acides par une base plus forte, il prend les éléments de 1 atome d'eau, pour se transformer en esprit de bois. Nous ne le connaissons, à l'état isolé, que dans la modification indifférente, que nous appellerons :

Éther méthylique (éther ligneux, monohydrate de méthylène). Lorsqu'on mêle une partie d'esprit ligneux anhydre avec 4 parties d'acide sulfurique extrêmement concentré, et qu'on chauffe le mélange, celui-ci ne tarde pas à entrer en ébullition, et à dégager un gaz qui ne se condense pas dans le récipient, mais qui, après l'élimination complète de l'air atmosphérique, doit être recueilli sur du mercure, parce qu'il est soluble dans l'eau. Ce gaz est l'éther méthylique. A mesure que l'opération continue, il se forme des produits d'une catalyse plus avancée; peu à peu l'acide devient jaune, brun et à la fin noir, mais sans s'épaissir ni sans écumer, comme cela arrive lorsqu'on traite de la même manière l'alcool ordinaire. Une petite quantité d'esprit de bois passe sans décomposition et se condense dans le récipient, qui, par cette raison, doit être maintenu à une basse température. Dès que l'acide commence à se colorer, il se dégage en même temps une petite quantité d'acide carbonique et de gaz acide sulfureux qui se mêlent à l'éther méthylique. Pour éliminer ces corps, on introduit dans le mélange des morceaux d'hydrate potassique, que l'on y laisse jusqu'à ce que le volume du gaz ne diminue plus. On peut aussi conduire le gaz à travers un tube rempli d'hydrate potassique grossièrement pulvérisé; mais alors le tube s'obstrue aisément.

Le gaz méthyle est incolore; il possède une odeur éthérée, ne se condense pas à — 16°, a un poids spécifique de 1,617, et brûle avec une flamme semblable à celle de l'alcool ordinaire. L'eau en dissout 37 volumes à + 18°; elle prend alors une odeur éthérée et une saveur poivrée. L'alcool vineux, de même que l'alcool ligneux, le dissout encore en plus grande quantité. L'acide sulfurique en absorbe aussi beaucoup, mais il l'abandonne quand on l'étend d'eau. Ses autres propriétés ne sont pas encore connues. D'a-

près l'analyse de *Dumas* et *Péligot*, il est composé de la manière suivante :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	2	52,224
Hydrogène.	6	13,015
Oxygène.	1	34,761

Poids atomique : 287,68. Formule : $C^2H^6O = \dot{M}e$. En admettant que les éléments se trouvent condensés de 9 volumes en 2 volumes, on a pour le poids spécifique 1,5897. Son atome correspond à 2 volumes. Nous verrons plus bas qu'il se compose de 2 volumes de vapeur d'éthyl et de 1 volume de gaz oxygène, condensés de 3 en 2 volumes.

Il mérite d'être remarqué que la composition en centièmes est la même que celle de l'alcool de vin ; mais nous en doublons ordinairement le poids atomique et le nombre des atomes simples. Cette manière de voir repose sur une explication plus facile de la formation de l'éther : 1 atome d'alcool donne alors 1 atome d'oxyde éthylique. Mais peut-être, comme nous le verrons plus tard, n'est-elle pas exacte ; car l'alcool de vin a, sous forme de vapeur, le même poids spécifique que l'éther et l'oxyde méthyliques.

Transformations de l'éther méthylique. a. Action du *chlore.* Nous la décrirons plus bas, à l'histoire des différentes combinaisons méthyliques.

b. Action de l'*hydrate potassique solide. Dumas* et *Stass* firent arriver le gaz d'éther méthylique sur un mélange d'hydrate potassique et de chaux non éteinte dans un tube faiblement chauffé. Il se dégagea du gaz hydrogène, et la potasse s'unit à l'acide formique. De C^2H^6O et 2 atomes d'eau provinrent 1 atome d'acide formique et 8 atomes d'hydrogène libre.

L'oxyde méthylique se combine avec les oxacides pour former des éthers particuliers, de même qu'il échange, comme l'oxyde éthylique, son oxygène contre des corps halogènes. Mais il forme aussi des combinaisons neutres avec plusieurs acides qui ne produisent pas de semblables combinaisons avec l'oxyde éthylique.

Sulfate méthylique, sulfate de méthylène, $\dot{M}e\dddot{S}$. Pour obtenir

cette combinaison, on distille 1 partie d'esprit de bois avec 8 à 10 parties d'acide sulfurique concentré. Aussitôt que l'ébullition commence, on voit se dégager une liqueur épaisse, oléagineuse, avec une autre liqueur plus fluide. Bientôt la liqueur oléagineuse devient très-abondante, et quand la distillation est terminée, la quantité de ce liquide est au moins égale à la quantité d'esprit de bois employée; le mélange acide doit être distillé avec lenteur, mais par une ébullition soutenue. Quand on prend cette précaution, on peut pousser le feu sans crainte à la fin de la distillation: il n'y a pas de boursouflement.

Le liquide obtenu est d'abord agité avec de l'eau froide, pour le débarrasser de l'esprit de bois et des acides sulfurique et sulfureux. Ensuite on lui enlève l'eau en y plaçant des morceaux de chlorure calcique fondu, puis on le distille à plusieurs reprises sur de la chaux ou de la baryte anhydre, qui en sépare les dernières traces d'acide sulfurique. Enfin, on le met dans le vide avec de l'acide sulfurique, pour éliminer entièrement l'eau, l'esprit de bois et l'acide sulfureux.

D'après *Regnault*, on obtient ce composé en faisant absorber à l'acide sulfurique anhydre de l'éther méthylique jusqu'à saturation : celui-ci se transforme par là en oxyde méthylique jouant le rôle de base.

Le sulfate méthylique est un liquide huileux, incolore, d'une odeur alliacée, d'une densité de 1,324 à + 22°. Il bout à + 188°, sous la pression de $0^m,761$, sans altération. Il est décomposé lentement par l'eau froide, et très-rapidement par l'eau bouillante. La moitié de l'oxyde de méthyle se transforme en esprit de bois et se trouve remplacée par de l'eau, et l'on obtient du bisulfate méthylique, ou plus exactement un sel double d'eau et d'oxyde méthylique, qui se dissout sur-le-champ dans l'eau. Les bases anhydres n'y exercent pas d'action, mais leurs hydrates transforment la moitié de l'oxyde méthylique en esprit de bois, et se combinent avec l'acide sulfurique et avec l'autre moitié pour former des sels doubles. Par la distillation sèche avec des sels inorganiques, il peut échanger ses éléments : l'acide sulfurique se combine avec la base minérale, et l'acide du sel se porte sur l'oxyde méthylique, ce qui offre un moyen facile pour se procurer les combinaisons de l'oxyde méthylique avec d'autres acides. Le sulfate méthylique est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Oxyde méthylique	1	36,408
Acide sulfurique	1	63,592

Poids atomique : 788,43. Formule : $C^2H^6O + \dddot{S}$. La densité de sa vapeur est, d'après *Dumas* et *Péligot*, 4,565. D'après le calcul, elle est = 4,358, en admettant que 2 volumes = 1 atome d'acide sulfurique se combinent avec 2 volumes de gaz oxyde méthylique pour former 2 volumes de sulfate méthylique.

Bisulfate méthylique (bisulfate de méthylène, acide sulfométhylique), $\dot{M}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. On l'obtient plus facilement que par le procédé qui vient d'être décrit, en mélangeant 2 parties d'acide sulfurique concentré et 1 partie d'esprit de bois. Il se dégage beaucoup de chaleur, après quoi on fait évaporer avec ménagement ; quelquefois le sel acide cristallise ensuite par le simple refroidissement. On mêle la liqueur acide avec de l'eau, on la neutralise par le carbonate barytique, et à la fin par l'hydrate barytique, qui doit être ajouté en léger excès, puis séparé au moyen du gaz acide carbonique. On filtre la liqueur, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'il commence à se produire des cristaux sur les bords. Enfin on la laisse encore s'évaporer dans la cloche d'évaporation sur de l'acide sulfurique. Par ce moyen, le sel cristallise insensiblement. Le sel pur étant dissous dans l'eau, on y ajoute, peu à peu, assez d'acide sulfurique pour précipiter la baryte d'une manière exacte. 100 parties du sel exigent 12 parties d'acide sulfurique concentré, qu'il faut étendre d'eau. On filtre, et on évapore la liqueur dans le vide. Quand elle a acquis l'état sirupeux, le bisulfate méthylique cristallise en prismes incolores. Il a une saveur acide, et se détruit dans le vide en dégageant du gaz sulfureux. Il se dissout dans l'eau avec facilité, moins bien dans l'alcool. Il forme des sels doubles avec toutes les bases minérales. Ces sels sont tous solubles, et contiennent de l'eau de cristallisation qu'ils perdent dans le vide. Plusieurs d'entre eux sont déliquescents. Lorsqu'on les soumet à la distillation sèche, ils se décomposent : du sulfate méthylique se dégage, et le sulfate de l'autre base reste. Cependant il se décompose toujours une petite quantité de sulfate méthylique avec déga-

gement d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'eau. Le meilleur moyen de préparer les sels doubles consiste à décomposer le sel barytique par des quantités convenables des sulfates d'autres bases.

Sulfate méthylo-potassique, $\dot{M}e\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + \dot{H}$. Il cristallise en tables rhomboïdales, d'un éclat nacré, qui s'humectent à l'air et contiennent 6 pour cent d'eau.

Sulfate méthylo-ammonique, $\dot{M}e\dddot{S} + \dot{A}m\dddot{S}$. On l'obtient en décomposant le sel barytique exactement par le sulfate ammonique. Il est déliquescent et peu étudié.

Sulfaminate méthylique, $\dot{M}e\dddot{S} + \ddot{N}\dot{H}^2\dddot{S} + \dot{H}$. On l'obtient en faisant absorber au sulfate méthylique neutre du gaz ammoniac sec, ou en le traitant par l'ammoniaque caustique liquide : le sulfate méthylique se combine si violemment avec l'ammoniaque, que la masse déborde facilement le vase. Le sel ainsi produit est soluble dans l'eau, et s'obtient, après l'évaporation sous une cloche, à l'état de gros cristaux transparents. Ils sont déliquescents à l'air, et le déliquium ne cristallise plus sous la cloche d'évaporation. Le développement de chaleur, pendant la préparation de ce corps, paraît tenir à la transformation de l'ammoniaque en amide aux dépens d'un atome d'acide sulfurique.

Sulfate méthylo-barytique, $\dot{M}e\dddot{S} + \dot{B}a\dddot{S} + 2\dot{H}$. La dissolution cristallise jusqu'à la dernière goutte en belles lames carrées, qui s'effleurissent à l'air, et qui, soumises à l'action de la chaleur, décrépitent sans fondre. Il contient 9,9 pour cent d'eau.

Le *sel calcique*, $\dot{M}e\dddot{S} + \dot{C}a\dddot{S}$, cristallise en octaèdres, est déliquescent, et ne renferme point d'eau.

Le *sel plombique*, $\dot{M}e\dddot{S} + \dot{P}b\dddot{S} + \dot{H}$, cristallise en longs prismes qui contiennent $4\frac{1}{2}$ pour cent ou 1 atome d'eau de cristallisation, et s'humectent à l'air. Quelquefois il cristallise avec 2 atomes d'eau, et il est alors isomorphe avec le sel barytique.

Les sels qui viennent d'être décrits sont les seuls qu'on connaisse jusqu'ici.

Acide sulfométhylique (acide isométhionique), $\dot{M}e\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$. Lorsqu'on fait absorber peu à peu de la vapeur d'acide sulfurique anhydre par de l'esprit de bois anhydre et soumis à un froid artificiel, qu'on étend ensuite la liqueur avec de l'eau, et qu'après

l'avoir saturée par la baryte on la place dans la cloche d'évaporation sur de l'acide sulfurique, il cristallise en longs prismes rhomboïdaux, tronqués obliquement aux extrémités, un sel barytique qui, d'après *Dumas* et *Péligot*, a la même composition que le sulfate méthylo-barytique, mais dont les propriétés sont très-différentes. Ce sel n'a pas été examiné de plus près.

Sulfite méthylique, $\dot{M}e\,\ddot{S}$. On ne l'a pas encore obtenu.

Nitrate méthylique, $\dot{M}e\,\dddot{N}$ (nitrate de méthylène). Il ne peut s'obtenir par l'action directe de l'acide nitrique sur l'esprit de bois : celle-ci est plutôt chimique que catalytique. L'esprit de bois se change par là, en grande partie, en acide formique; on n'a pas encore essayé une addition de nitrate d'urée. On obtient au contraire fort bien le nitrate méthylique en traitant le nitrate potassique par un mélange d'esprit de bois et d'acide sulfurique. L'appareil est composé d'une grande cornue tubulée, d'un récipient tubulé aussi, qui communique avec un flacon renfermant de l'eau salée, et entouré d'un mélange réfrigérant, enfin d'un tube propre à conduire les gaz dans une cheminée. Dans la cornue on met 100 grammes de nitre en poudre, et l'on y ajoute un mélange, fait immédiatement, de 100 grammes d'acide sulfurique et 50 grammes d'esprit de bois. La réaction, favorisée par la température initiale de ce mélange, commence de suite et s'accomplit d'elle-même, sans le secours de la chaleur. Comme la réaction est très-violente, il faut, pour prévenir une perte, entourer le flacon d'un mélange réfrigérant. La plus grande partie de l'éther se condense dans le récipient, d'où on le verse dans le flacon, en l'agitant : on obtient ainsi au fond de celui-ci une couche épaisse et incolore du nouvel éther. Pour le purifier, il faut le décanter, puis le distiller à plusieurs reprises sur un mélange de massicot et de chlorure calcique. La distillation se fait bien dans un bain d'eau bouillante. Le mélange indiqué plus haut fournit environ 50 grammes du nouveau composé. Ce produit n'est pas encore pur. En effet, quand on le distille, le point d'ébullition, qui est d'abord à +60°, s'élève peu à peu à +66°, et s'y maintient sans variations ultérieures. Le produit qui distille entre + 60 et 63° a été peu étudié ; il exhale une odeur hydrocyanique très-marquée. Quant au liquide qui bout à +66°, c'est le plus abondant et évidemment le plus pur : c'est le nitrate méthylique. — Ce corps est incolore,

d'une densité de 1,182, à la température de + 22°. Il exhale une odeur faible et éthérée. Il est parfaitement neutre; il brûle brusquement et avec une flamme jaune. Sa vapeur, chauffée jusqu'à + 150°, ou mise en contact avec un corps en combustion, brûle avec une violente explosion. Cet éther est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'esprit de bois et dans l'esprit-de-vin. A froid, les alcalis n'y agissent que difficilement; mais à une douce chaleur, une solution alcoolique de potasse réagit vivement : il se forme du salpêtre et de l'esprit de bois. Sa vapeur a pu être analysée sans danger par la combustion, au moyen de l'oxyde cuivrique. D'après l'analyse de *Dumas* et de *Péligot*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	15,605
Hydrogène.....	6	3,889
Nitrogène.....	2	18,184
Oxygène.....	6	62,322

Poids atomique : 962,24. Formule : $C^2H^6O + N^2O^5$. La densité de sa vapeur a été trouvée = 2,64. D'après le calcul, elle est 2,6107, en admettant que 2 volumes = 1 atome d'acide nitrique se combinent, sans condensation, avec 2 volumes de gaz oxyde méthylique, pour former 4 volumes de nitrate méthylique. *Dumas* et *Péligot* font observer que, pendant le changement de cet éther en vapeur, la température du bain ne doit pas dépasser + 100°, afin d'éviter que le ballon ne fasse explosion au moment où on le ferme à la lampe.

Nitrite méthylique. Il a été découvert par *Hare* en distillant du nitrite potassique avec un mélange d'acide sulfurique et d'esprit de bois. Selon *Hare*, il ressemble, par sa couleur, son odeur et sa saveur, à la combinaison éthylique correspondante; il y a cependant quelques légères différences, qu'on remarque en l'examinant de plus près.

Le *phosphate* et l'*arséniate* restent encore à découvrir ou à examiner.

Hypochlorate méthylique. On l'obtient, selon *Hare*, en traitant

l'esprit de bois anhydre par de l'acide hypochloreux. Il a une odeur agréable, particulière, et commence, déjà à + 60°, à se décomposer avec dégagement de gaz. Voilà tout ce qu'on en sait.

Borates méthyliques. L'acide borique forme avec l'oxyde méthylique deux combinaisons, dont l'une est le biborate méthylique, découvert par *Ebelmen*, et l'autre le borate bibasique, découvert par *Ebelmen* et *Bouquet*.

Biborate méthylique, $\dot{M}e\,\dddot{B}^2$. On l'obtient en faisant réagir parties égales d'acide borique sec en poudre fine et d'esprit de bois anhydre, et chauffant, au bout de quelques heures, le mélange dans un vase distillatoire, jusqu'à ce que le point d'ébullition se soit élevé de + 100° à 110°. On le laisse ensuite refroidir, on traite le résidu dans la cornue avec de l'éther anhydre, et on procède comme pour la combinaison éthylique.

Le biborate méthylique est, à la température ordinaire de l'air, une masse molle, étirable en fils. Il est inflammable, et brûle avec une flamme vert foncé, comme la combinaison éthylique correspondante. L'eau le décompose sur-le-champ, avec dégagement de chaleur. Il se compose de :

Oxyde méthylique	18,02
Acide borique	81,98

Poids atomique : 1596,29. Formule : $C^2H^6O + 2\dddot{B}$.

En le dissolvant dans l'esprit de bois anhydre, et traitant la liqueur par une solution de baryte sèche dans l'esprit de bois anhydre, il se décompose instantanément, en même temps qu'il se précipite du borate barytique. Dans ce cas, l'oxyde méthylique ne se change pas en alcool de bois : la baryte doit donc se partager l'acide avec l'oxyde méthylique; mais on n'a pas examiné jusqu'à quel point cette réaction s'étend, et s'il ne reste pas de l'éther indifférent dans la liqueur.

En distillant l'acide borique avec son multiple en poids d'esprit de bois, il passe de l'éther méthylique, et il reste de l'hydrate d'acide borique, $\dot{H}\,\dddot{B}$, ne retenant aucune trace d'oxyde méthylique.

Borate biméthylique, $\dot{M}e^3\dddot{B} = \dot{M}e\dddot{B} + 2\dot{M}e$. On l'obtient en faisant absorber à l'esprit de bois anhydre du gaz perchlorure borique, d'après la méthode indiquée pour la préparation du composé éthylique correspondant. On distille le produit dans une cornue munie d'un thermomètre. Ce qui passe d'abord contient de l'esprit de bois et de l'acide chlorhydrique : le point d'ébullition s'élève continuellement; dès qu'il est devenu constant, on change de récipient, et on recueille à part tout ce qui passe. Par des rectifications répétées on élimine ce qui avait d'abord passé, et on obtient un produit dont le point d'ébullition constant est à + 72°.

Le borate biméthylique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur pénétrante, rappelant celle de l'esprit de bois, et d'une densité de 0,9557 à 0°. Il est inflammable, et brûle avec une flamme verte, sans résidu. Il se dissout dans l'eau, qui le décompose en acide borique et en alcool. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Oxyde méthylique . . .	3	33,58
Acide borique.	1	66,42

Poids atomique : 1299,24. La densité de sa vapeur a été trouvée = 3,66. D'après le calcul, elle est = 3,5903, en admettant que 2 volumes = 1 atome d'acide borique se combinent avec 6 volumes de gaz oxyde méthylique, pour former 4 volumes de vapeur de borate biméthylique.

En se servant, pour préparer cet éther, d'un esprit de bois encore mêlé des fluides volatils qui se forment pendant sa préparation, le produit ne se sépare pas par la saturation avec le gaz perchlorure borique. Mais, en distillant ensuite la liqueur, le produit se dédouble. On arrête cette distillation dès que le point d'ébullition est monté à + 80°. Il reste dans la cornue une matière noire, poisseuse, qui forme plus de la moitié de l'esprit de bois employé.

Silicate méthylique. On n'a pas pu l'obtenir. Pendant l'essai de préparation, qu'*Ebelmen* exécuta comme pour le silicate éthylique, il se forma une masse noire, donnant, à la distillation, des produits fétides, malgré toutes les précautions employées pour éviter une semblable transformation.

Oxalate méthylique, $\dot{M}\dddot{C}$ (oxalate de méthylène). Pour obtenir ce composé, il faut distiller un mélange de parties égales d'acide sulfurique, d'acide oxalique et d'esprit de bois. On obtient dans le récipient une liqueur spiritueuse qui, exposée à l'air, s'évapore bientôt, en laissant un résidu cristallisé en belles lames rhomboïdales. A mesure que la cristallisation avance, la quantité de ce produit cristallisable augmente. A la fin, les liqueurs obtenues se prennent en masse. Quand la distillation approche de sa fin, on peut encore verser une portion d'alcool ligneux dans la cornue, et continuer à distiller. Les cristaux obtenus des deux produits de distillation sont purifiés d'eau par une dessiccation au bain d'huile, et distillés sur du massicot sec, pour les débarrasser d'acide oxalique.

Selon *Croft*, on obtient le mieux l'oxalate méthylique en distillant ensemble 4 parties d'acide oxalique bien effleuri, 4 parties d'esprit de bois anhydre, et ½ à 1 partie d'acide sulfurique concentré; il faut cohober plusieurs fois le liquide qui passe. Après la dernière distillation, on peut ajouter encore 1 ou 2 parties d'alcool, et opérer de même. On précipite l'éther immédiatement en traitant le produit de distillation par l'eau; car s'il y restait trop longtemps, il s'y décomposerait peu à peu. Cet éther cristallise en lames rhomboïdales incolores, possédant une odeur analogue à celle de l'oxalate d'éther vineux. Il fond à + 51°, et bout à + 161° sous 0m,761. Il est soluble dans l'eau froide, et la solution se décompose peu à peu en alcool ligneux et en acide oxalique. Il se transforme instantanément en ces substances par l'échauffement de la solution ou par l'addition d'une base salifiable. Il se dissout dans l'alcool et dans l'esprit de bois, mieux à chaud qu'à froid. Les bases anhydres sont sans action sur lui. D'après *Dumas* et *Péligot*, il est composé de :

	Atomes.	Calcul.		
Carbone.....	4	40,720		
Hydrogène.....	6	5,074	Oxide méthylique.	38,985
Oxygène.....	4	54,206	Acide oxalique....	61,015

Poids atomique : 737,92. Formule : $C^2H^6O + C^2O^3$.

En dissolvant l'oxalate méthylique dans l'alcool de bois, y ajoutant une quantité d'hydrate potassique solide, insuffisante pour

saturer l'acide oxalique, et évaporant la liqueur, il reste, d'après *Croft*, un sel (oxalate méthylo-potassique?) qui n'a pas été examiné. Si l'on dissout, au contraire, l'oxalate méthylique dans l'alcool de vin, et qu'on mêle la liqueur avec une solution alcoolique de potasse, jusqu'à ce qu'il commence à se manifester une réaction alcaline, il se précipite de l'oxalate éthylo-potassique en paillettes nacrées. L'oxyde méthylique s'est alors changé en alcool de bois aux dépens de l'alcool de vin, et celui-ci, transformé en oxyde éthylique, s'est combiné avec l'acide oxalique et la potasse.

Oxaminate méthylique, $\dot{M}e\,\dddot{C} + N\,H^2\,\dddot{C}$ (oxaméthylane). Lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sèche sur de l'oxalate d'éther ligneux fondu, ce gaz est absorbé, et la masse se trouve à la fin, quand elle en est saturée, transformée en un corps cristallin blanc, qui est l'oxaméthylane. Il s'opère ici les mêmes réactions que dans la formation de la combinaison éthylique correspondante, et, en même temps que ce corps se produit, une portion d'esprit de bois se régénère. Dissous jusqu'à saturation dans l'alcool bouillant, il cristallise, par le refroidissement, en cubes d'un éclat nacré. Il est composé de:

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	34,989
Hydrogène.....	10	4,844
Nitrogène.....	2	13,590
Oxygène.....	6	46,577

Poids atomique: 1288,18. Formule: $C^2H^6OC^2O^3 + N^2H^4C^2O^6$. D'après *de la Provostaye*, l'oxaminate méthylique est isomorphe avec l'oxaminate éthylique, bien que l'oxyde méthylique ne renferme pas le même nombre d'atomes élémentaires que l'oxyde éthylique. C'est pourquoi les composés méthyliques pourraient être isomorphes avec les composés éthyliques, comme les sels potassiques le sont avec les sels ammoniques.

Trichloroxalate méthylique, $\dot{M}e\,\dddot{C} + C\,Cl^3$. On l'obtient en dissolvant l'acide trichloroxalique cristallisé dans de l'esprit de bois anhydre, mêlant la solution avec l'acide sulfurique concentré,

et distillant le mélange. En traitant le produit de distillation par l'eau, on précipite le trichloroxalate méthylique. C'est un liquide incolore, oléagineux, plus pesant que l'eau, et doué d'une odeur de menthe.

Le *carbonate méthylique* n'a pas encore été isolé. *Dumas* et *Péligot* ont trouvé qu'il existe en combinaison avec d'autres corps. Ils ont obtenu le *carbonate méthylo-potassique*, $\dot{M}e\,\ddot{C} + \dot{K}\,\ddot{C}$, en soumettant l'esprit de bois au même traitement que celui auquel on soumet l'esprit-de-vin pour obtenir la préparation éthylique correspondante. C'est un sel blanc, un peu plus stable que la combinaison éthylique; mais il ne paraît pas avoir été examiné de plus près.

Le *sel barytique*, $\dot{M}e\,\ddot{C} + \dot{B}a\,\ddot{C}$, s'obtient, selon les mêmes chimistes, en dissolvant la baryte sèche dans de l'esprit de bois anhydre, et y faisant arriver du gaz acide carbonique sec. Il se précipite à l'état de paillettes fines, nacrées, qu'on lave à l'alcool de bois. Il est soluble dans l'eau, mais il ne tarde pas à s'y décomposer en bicarbonate barytique et en alcool de bois.

Le *chlorocarbonate méthylique*, $2\,\dot{M}e\,\ddot{C} + (\ddot{C} + C\,Cl^2)$, se prépare en faisant absorber à l'esprit de bois du gaz acichloride carbonique, $\ddot{C} + C\,Cl^2$, ce qui s'effectue avec production de chaleur et dégagement d'acide chlorhydrique. Le composé se dissout dans l'excès d'esprit de bois, d'où il est précipité par l'eau. On le distille sur de l'oxyde plombique, et on le laisse ensuite en contact avec du chlorure calcique, pour éliminer l'esprit de bois en mélange. C'est un liquide incolore, très-volatil, d'une odeur pénétrante, plus pesant que l'eau. Il brûle avec une flamme verte. Il se compose de

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	8	25,438		
Hydrogène..	12	3,170	Oxyde méthylique.....	12,177
Chlore.....	4	37,528	Acide carbonique.....	11,646
Oxygène....	8	33,864	Chloride carbonique...	76,177

Poids atomique : 2362,40. Formule : $2\,(C^2H^6O + CO^2) +$

($CO^2 + CCl^4$). La formation du produit s'explique comme celle du composé éthylique correspondant.

Carbamate méthylique, $\dot{M}e\,\ddot{C} + \dot{N}H^2\,\dot{C}$ (uréthylane). Ce corps ressemble aussi à la combinaison éthylique correspondante, parce que l'ammoniaque caustique l'absorbe avec un grand dégagement de chaleur. Lorsqu'on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée, il se dépose d'abord du sel ammoniac, et il reste ensuite une masse saline déliquescente, qu'on peut obtenir en cristaux aciculaires dans la cloche d'évaporation. La composition de cette masse saline n'a pas été déterminée, mais on peut la déduire de son analogie avec la combinaison éthylique.

Urocarbamate méthylique, $\dot{M}e\,\ddot{C} + \dot{N}H^2\,\dot{C} + C^2H^2N^2O^2$ (allophanate méthylique). Il a été obtenu par *Richardson*. On le prépare comme le composé éthylique correspondant : il se dépose, dans l'alcool de bois saturé à chaud par des vapeurs d'acide cyanique hydraté, à l'état de cristaux bleus, qu'on lave bien à l'eau. Il peut être desséché à + 100°, mais il se décompose en grande partie par la distillation sèche. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool de vin et dans l'esprit de bois, plus à chaud qu'à froid. La solution aqueuse est complétement neutre, et se comporte avec les réactifs comme la combinaison éthylique correspondante. D'après l'analyse de *Richardson*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	6	30,543		
Hydrogène..	12	5,074		
Nitrogène...	4	23,725	Oxyde méthylique....	19,494
Oxygène....	6	40,658	Acide urocarbamique..	80,506

L'eau mère d'où cet éther s'est déposé donne, par l'évaporation, du carbamate méthylique cristallisé, comme cela arrive pour le composé méthylique.

Aimé a remarqué qu'en faisant arriver du gaz chlore sec sur du cyanure mercurique dissous dans l'alcool de bois anhydre, et chauffant doucement la liqueur, il passe d'abord à la distillation une espèce d'éther mêlé à de l'esprit de bois, et précipitable par

l'eau, tout à fait comme pour le composé éthylique correspondant. Cet éther est fluide, d'un poids spécifique de 1,25, bouillant au-dessous de + 50°, inflammable, et brûlant avec une flamme rouge bordée de vert. D'après sa composition, on peut le regarder comme du cyanate méthylique combiné avec 1 atome de chlorure méthylique, $\dot{M}e\ \dot{C}q + Me\ Cl$. L'eau le décompose assez rapidement, et l'ammoniaque le décompose sur-le-champ; on n'a pas indiqué les produits qui en résultent.

Formiate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{F}o$ (formiate d'oxyde de méthylène). La manière la plus facile de l'obtenir consiste à distiller du sulfate méthylique avec un excès de formiate potassique; ce dernier corps doit être parfaitement exempt d'eau. La distillation se fait au bain-marie, et il est nécessaire de refroidir fortement le récipient. Pour plus de sûreté, on rectifie le produit de la distillation sur du formiate potassique. C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, qui est très-volatil, et bout entre + 36 et 38°. *Dumas* et *Péligot* l'ont trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	4	40,043		
Hydrogène....	8	6,652	Oxyde méthylique.....	38,337
Oxygène.....	4	53,305	Acide formique.....	61,663

Poids atomique : 750,40. Formule : $C^2H^6O + C^2H^2O^3$. La densité de la vapeur a été trouvée = 2,084. D'après le calcul, elle est 2,0736, en admettant que 2 volumes = 1 atome d'acide formique se combinent avec 2 volumes de gaz oxyde méthylique, pour former, sans condensation, 4 volumes de formiate méthylique.

Cette combinaison est aussi un exemple remarquable d'isomérisme; elle a la même composition et le même poids atomique que l'acide acétique aqueux. La densité de la vapeur de cet acide est, si la température ne dépasse pas + 145°, = 2,765, c'est-à-dire que 2 volumes d'acide acétique et 2 volumes de vapeur aqueuse se sont, de 4 volumes, condensés en 3 volumes. Mais si l'on a déterminé la densité de l'acide acétique aqueux à + 200°, il n'y a pas de condensation, et le résultat est le même que pour le formiate méthylique.

Formiate biméthylique, $\dot{M}e^2\ \overline{F}o = \dot{M}e\,\overline{F}o + 2\,\dot{M}e$ (formal de *Kane;* formo-méthylal de *Dumas*). Ce composé a été découvert par *Kane*. On verse 2 onces d'esprit de bois dans une cornue spacieuse sur 2 onces d'oxyde manganique en poudre fine, et l'on ajoute ensuite 2 onces d'acide sulfurique étendues préalablement de 2 onces d'eau. Le mélange d'acide sulfurique, et d'eau ne doit être employé qu'après qu'il s'est refroidi. On agite bien la masse, puis on la chauffe très-doucement au bain-marie; dès qu'elle commence à écumer, on enlève le feu, après quoi l'ébullition continue d'elle-même. Quand elle s'arrête, on remet de la braise; et quand le bain d'eau bout et qu'il ne se dégage rien, on retire la cornue et on change de récipient. Ensuite on continue la distillation au bain de sable, ce qui fournit une grande quantité d'acide formique. Le corps qui distille en premier lieu est un mélange de plusieurs liquides de volatilité inégale. On le rectifie. On recueille séparément ce qui passe avant que le point d'ébullition s'élève jusqu'à + 40°; c'est le nouvel éther; ce qui distille après est un mélange d'alcool de bois: enfin celui-ci passe seul.

On rectifie cet éther jusqu'à ce que son point d'ébullition soit devenu constant à + 38°. C'est un liquide incolore, d'une saveur aromatique et pénétrante. Il est miscible en toutes proportions à l'eau, d'où le chlorure calcique en précipite de nouveau la majeure partie. Il se dissout aussi dans l'esprit de bois, et en est de même séparé par le chlorure calcique.

D'après l'analyse de *Kane*, confirmée par *Dumas*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone . . .	8	45,330		
Hydrogène. .	20	9,413	Oxyde méthylique. .	65,098
Oxygène. . .	6	45,257	Acide formique . . .	34,902

Poids atomique : 1325,76. Formule : $3\,C^2H^6O + C^2H^6O^4$. La densité de sa vapeur est, d'après les expériences de *Kane*, de 2,408. D'après le calcul, elle est 2,4423, en admettant que 2 volumes, = 1 atome de gaz acide formique, se sont combinés avec 6 volumes de gaz oxyde méthylique, pour former 6 volumes de formiate biméthylique. D'après *Kane*, l'hydrate po-

tassique le décompose en alcool de bois et en acide formique.

Malaguti, s'appuyant sur ses propres expériences, regarde ce produit comme un mélange de formiate méthylique avec un autre corps qu'il appelle *méthylal;* et il ajoute que, par des distillations fractionnées, on peut séparer le premier par la distillation, et laisser le dernier en résidu. Pour préparer le méthylal, il faut, selon ce chimiste, mêler, dans un flacon, l'éther méthylique avec 1 $\frac{3}{4}$ son volume d'eau, boucher le flacon, et abandonner le mélange au repos, jusqu'à ce qu'il se soit dissous dans l'eau. On y ajoute ensuite un peu d'hydrate potassique sec qui décompose le formiate méthylique, avec production d'une forte chaleur, en acide formique et en alcool de bois : le méthylal se ramasse à la surface de la liqueur alcaline.

Le méthylal est un liquide incolore, ayant l'odeur de l'éther méthylique. Il a pour poids spécifique 0,8551 à + 17°, et il bout à + 42°, sous une pression de $0^m,761$. Il se dissout dans 3 parties d'eau, et, en toutes proportions, dans l'alcool et l'éther. Selon *Malaguti*, sa composition est $C^6H^{16}O^4$. On ne comprend pas aisément quelle en serait la composition rationnelle. *Malaguti* trouva la densité de la vapeur =2,645. D'après le calcul, elle est =2,627, en admettant que 26 volumes se sont condensés en 4 volumes. On pourrait, d'après cela, croire qu'on a affaire à une combinaison d'oxyde méthylique; mais, en déduisant 1 atome d'oxyde méthylique, il reste $C^4H^{10}O^3$, et un tel composé est inconnu.

Le chlore le change en un corps liquide : 12 atomes d'hydrogène sont échangés contre 12 atomes de chlore, tandis que 1 atome d'oxygène s'est porté sur 2 atomes d'hydrogène pour former de l'eau. Ce qui reste peut être considéré comme composé de 1 atome d'acide formique anhydre et de 2 atomes de chloride oxalique, $= C^2H^2O^3 + 2\text{Ꞓ}\text{Ꞓ}l^3$. Si on le laisse longtemps, par exemple, un mois, sous l'eau, l'acide se combine peu à peu avec l'eau, et le chloride oxalique reste cristallisé.

Acétate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{A}e$ (acétate de méthylène). On l'obtient en distillant ensemble 2 parties d'alcool de bois, 1 partie d'acide acétique très-concentré, et 1 partie d'acide concentré. Le produit obtenu est mis en contact avec une solution de chlorure calcique, qui en sépare bientôt une abondante liqueur éthérée, en se combinant avec l'esprit de bois en excès. Comme la liqueur éthérée

renferme encore l'acide acétique excédant, on la distille deux à trois fois sur de la chaux anhydre et très-divisée. On la débarrasse d'un faible résidu d'alcool ligneux par des morceaux de chlorure calcique fondu; après quoi on rectifie l'éther au bain-marie.

C'est au moyen de l'esprit de bois brut qu'on peut extraire la plus grande quantité de cette combinaison, qui n'est autre chose que la liqueur découverte par *Reichenbach*, et nommée par lui *mésite*. La liqueur brute renferme une plus grande quantité de cette combinaison que l'alcool de bois. Pour l'obtenir à l'état pur, on concentre l'esprit de bois brut par la rectification, en recueillant séparément la première moitié du produit. Celui-ci est une liqueur jaune qui, outre l'éther, renferme une petite quantité d'esprit de bois, un principe colorant jaune, et une résine jaune, facile à résinifier. On la mêle et on l'agite avec de petites portions d'hydrate calcique en poudre fine. L'action de la première portion d'hydrate calcique qu'on ajoute consiste à détruire une partie de l'huile, qui forme avec elle une masse résineuse, brune. L'hydrate ajouté ensuite se colore en jaune; il faut continuer d'ajouter de l'hydrate jusqu'à ce que celui-ci cesse de se colorer. Cependant on ne peut empêcher qu'il ne se décompose en même temps une petite quantité d'acétate méthylique, et qu'il ne se forme de l'esprit de bois. L'hydrate calcique ne rend jamais la liqueur incolore, parce que celle-ci tient en dissolution une portion de résinate calcique. On la décante et on la mêle peu à peu, en l'agitant bien, avec une solution d'alun saturée à la température de l'ébullition. Par ce moyen, le résinate calcique se décompose et se précipite, l'ammoniaque libre de la liqueur se porte sur l'acide sulfurique de l'alun, et l'alumine se précipite en combinaison avec la résine et la matière colorante qui étaient encore dissoutes. La distillation fournit ensuite une liqueur incolore qui, toutefois, possède encore une odeur faiblement empyreumatique. On l'agite avec une huile grasse qui lui enlève l'odeur, et qui peut servir plusieurs fois à purifier de nouvelles portions; après quoi on filtre la liqueur, au moyen d'un filtre *Dumont*, à travers du charbon de bouleau, et on la concentre ensuite par la rectification. Alors on la verse sur du chlorure calcique fondu, qui la décompose peu à peu en une solution de chlorure calcique dans de l'eau et de l'esprit de bois, et en acétate méthylique qui surnage. Cependant l'acétate est encore acide, et il doit être rectifié une ou plusieurs fois sur de la chaux

vive très-divisée. La difficulté de le séparer de l'acide acétique excédant est telle, que j'ai pu le laisser pendant une année entière sur de la chaux anhydre, sans lui faire perdre la propriété de rougir le tournesol, après l'addition d'une petite quantité d'eau. Si l'acétate méthylique devait un jour servir dans les arts, le procédé qui vient d'être décrit permettrait de le préparer en grand au moyen de l'esprit de bois brut.

Le goudron obtenu par la distillation sèche du bois non résineux doit sa liquidité, en grande partie, à l'acétate méthylique, qui s'y trouve en dissolution extrêmement concentrée. C'est dans ce goudron qu'il a été découvert par *Reichenbach*. Toutefois, comparé avec l'esprit de bois, il n'en renferme qu'une quantité très-insignifiante, dont l'extraction serait d'autant moins fructueuse qu'on ne peut l'en retirer qu'à l'état de mélange, avec une grande quantité d'huile pyrogénée.

L'acétate méthylique est un liquide incolore, fluide, d'une odeur agréable et éthérée, analogue à celle de l'esprit de bois, mais en même temps un peu alliacée. Sa saveur est brûlante. D'après *Dumas* et *Péligot*, son poids spécifique est d'environ 0,919 à + 22°, et son point d'ébullition se trouve à + 58°, sous $0^m,762$ de pression. Selon *Pierre*, il a pour poids spécifique 0,86684 à 0°, et il bout à + 59°,5, sous une pression de $0^m,761$; pour empêcher des soubresauts, on y ajoute du verre en poudre grossière. D'après *H. Kopp*, son poids spécifique est 0,9085 à + 21°, et il bout à +55°7, sous une pression de $0^m,757$. Il est encore liquide à —35°. L'eau en dissout à peu près la moitié de son poids. Il est miscible en toutes proportions à l'esprit de bois, à l'alcool et à l'éther. Le chlorure calcique, et même l'hydrate potassique, le séparent des dissolutions dans l'eau et dans l'alcool. Mais l'éther séparé tient constamment une petite quantité de chlorure calcique en dissolution. Il absorbe le gaz chlore avec dégagement de chaleur, et se transforme par ce moyen en un corps insoluble dans l'eau, d'une odeur insupportable, et sur lequel je reviendrai plus loin. Il se combine avec l'acide sulfurique concentré, en dégageant une quantité de chaleur telle, que le mélange entre sur-le-champ en ébullition; mais les produits de cette réaction n'ont pas encore été examinés. Agité avec de l'hydrate calcique, il s'échauffe peu à peu, l'hydrate se gonfle de manière à occuper plusieurs fois son volume primitif, et il se forme de l'acétate calcique et de l'esprit

de bois; mais il est très-difficile de le décomposer complétement. Il dissout différents sels, des acides végétaux, des huiles grasses et des huiles volatiles; une petite quantité d'eau précipite de nouveau les huiles. Il dissout des résines, qui l'extraient même de sa dissolution dans l'eau, et se liquéfient. Il ne dissout pas le caoutchouc. *Dumas* et *Péligot* l'ont trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . . .	6	48,695		
Hydrogène. .	12	8,090	Oxyde méthylique . .	31,08
Oxygène . . .	4	43,215	Acide acétique	68,92

Poids atomique : 925,62. Formule : $C^2 H^6 O + C^4 H^6 O^3$. La densité de sa vapeur est, d'après les expériences de *Dumas* et *Péligot*, de 2,563. D'après le calcul, elle est 2,5577, en admettant que 2 volumes d'acide acétique se sont combinés avec 2 volumes d'oxyde méthylique, pour former, sans condensation, 4 volumes d'acétate méthylique.

L'acétate méthylique est un des exemples les plus instructifs de métamérisme que la science puisse offrir. (Voir tome I, page 19.) Il a la même composition sur 100 parties, contient le même nombre d'atomes simples, a le même poids atomique et le même poids spécifique à l'état de gaz. En comparant les formules des deux composés, on trouve que dans l'un c'est l'acide, et dans l'autre la base, qui renferme le corps $C^2 H^4$, et cet arrangement reste dans les transformations avec les alcalis : le premier ne donne jamais d'acide acétique et d'esprit de bois, tandis que le dernier ne fournit jamais d'acide formique et d'esprit de vin.

Succinate méthylique, $\dot{M}e\,\overline{S}c$. Il a été préparé par *Fehling* à peu près comme le succinate éthylique. C'est un liquide incolore, de 1,1179 densité, bouillant à + 198°, et cristallisant à + 16°. Il est presque insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, où il cristallise au-dessous de + 16°. D'après l'analyse de *Fehling*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	6	49,360		
Hydrogène.	10	6,834	Oxyde méthylique...	31,505
Oxygène...	4	43,806	Acide succinique.....	68,495

Poids atomique : 913,12. Formule : $C^2H^6O + C^4H^4O^3$. La densité de sa vapeur fut trouvée, par *Fehling*, = 5,077. D'après le calcul, elle est : 5,0465, en admettant que 2 volumes d'acide succinique se sont combinés avec 2 volumes d'oxyde méthylique, pour former 2 volumes de succinate méthylique.

Tartrate méthylique. Il a été découvert par *Guerin-Vary*. On peut l'obtenir à l'état isolé, mais seulement en combinaison avec de l'acide tartrique aqueux ou des tartrates.

Bitartrate méthylique, $\dot{M}e\,\overline{T}r + \dot{H}\,\overline{T}r$. On l'obtient en faisant dissoudre de l'acide tartrique dans un poids d'alcool de bois égal au sien. S'il se dépose de l'acide tartrique par le refroidissement, on ajoute encore de l'esprit de bois, et l'on fait bouillir de nouveau. On fait évaporer la liqueur au bain-marie jusqu'à la consistance d'un sirop, et on la place ensuite dans la cloche d'évaporation sur de l'acide sulfurique. Par ce moyen elle cristallise jusqu'à la dernière goutte. Les cristaux sont des prismes tronqués obliquement aux extrémités ; ils sont incolores et inodores, et ont une saveur aigre, mais non douceâtre, comme la combinaison éthylique correspondante. Ils sont inflammables, plus pesants que l'eau, s'humectant peu à l'air, se dissolvant facilement dans l'eau froide, et en toutes proportions dans l'eau bouillante, qui, toutefois, régénère une grande quantité d'acide tartrique et d'esprit de bois. Ils se dissolvent aussi dans l'alcool et dans l'esprit de bois, mais peu dans l'éther. Par la distillation sèche, ils se décomposent ; ils commencent par fondre, et donnent ensuite de l'eau, de l'esprit de bois, de l'acétate méthylique, et, à la fin, un liquide pesant, brun, qui n'a pas encore été examiné, et qui contient peut-être du pyrotartrate méthylique. Par l'évaporation spontanée, le bitartrate méthylique cristallise aussi de la solution dans l'eau ; mais lorsqu'on soumet cette solution à une ébullition prolongée, le sel se décompose complétement, et il ne reste que de l'acide tartrique dans la

liqueur. La combinaison dissout le zinc, le fer et l'étain, avec dégagement de gaz hydrogène et production de sels doubles basiques. Suivant *Guerin-Vary*, elle est formée de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	10	36,625	Oxyde méthylique...	14,026
Hydrogène.	16	4,868	Eau.....	5,484
Oxygène...	12	58,507	Acide tartrique.....	80,490

Poids de l'atome : = 2051,04. Formule : $(C^2H^6O + C^4H^4O^5) + (H^2O + C^4H^4O^5)$. Le poids atomique du composé anhydre est: 1938,56.

Avec les bases inorganiques il forme des sels doubles; mais les bases qui donnent avec l'acide tartrique des sursels peu solubles le décomposent facilement, et produisent des bitartrates. C'est pourquoi la meilleure manière de préparer les sels doubles consiste à décomposer le sel barytique par des sulfates. Les produits qu'on obtient, en soumettant ces sels doubles à la distillation sèche, n'ont pas encore été examinés.

Tartrate méthylo-potassique, $\dot{M}\,\overline{T}r + \dot{K}\,\overline{T}r$. Il cristallise en prismes droits, incolores, se dissout facilement dans l'eau froide, et se décompose en bitartrate potassique et en alcool de bois, quand on fait bouillir cette dissolution. Il est insoluble dans l'alcool et l'esprit de bois presque anhydres. Il contient 4,23 pour cent d'eau.

Tartrate méthylo-barytique, $\dot{M}e\,\overline{T}r + \dot{B}a\,\overline{T}r + \dot{H}$. On l'obtient en saturant l'acide par le carbonate barytique, et laissant la solution saturée s'évaporer spontanément. De cette manière le sel cristallise en prismes, qui contiennent 1 atome d'eau. L'évaporation par la chaleur donne un sirop qui ne cristallise pas. Si on fait bouillir la cristallisation, il se précipite du tartrate barytique. Il est insoluble dans les deux espèces d'alcool. Soumis à une température de + 150° à 160°, il donne une liqueur sirupeuse qui, au moyen de l'évaporation, dépose une substance cristallisée, non encore examinée, et dépourvue d'analogie avec l'oxalate méthylique. *Dumas* et *Péligot* obtinrent le tartrate double en mêlant une solution de baryte dans l'esprit de bois avec une solution d'acide tartrique dans le même véhicule. Par ce moyen il se précipite à

l'état gélatineux, et on peut ensuite le laver avec de l'esprit de bois. Dans cet état, il est décomposé par l'eau, et il reste du tartrate barytique grenu. Ils ne réussirent pas à produire des précipités par le même traitement au moyen de l'acide oxalique, de l'acide acétique et de l'acide benzoïque.

Tartrate méthylo-plombique. Il est très-peu soluble dans l'eau. Il se précipite lorsqu'on mêle le surtartrate avec une solution d'acétate plombique. Le précipité devient cristallin après quelque temps.

Le *sel argentique* est un précipité blanc, floconneux, un peu soluble dans l'eau.

Le *racémate méthylique* ne peut être obtenu qu'en combinaison avec de l'acide racémique aqueux et avec des racémates. Il a été découvert par *Guerin-Vary*.

Biracémate méthylique, $\dot{M}\,\bar{U}v + \dot{H}^2\,\bar{U}v$. Il s'obtient comme le bitartrate, cristallise en prismes rectangulaires, et contient 1 atome d'eau de plus que ce dernier, avec lequel il a du reste beaucoup d'analogie. Ce qui distingue ce sel, c'est qu'on peut le saturer par la soude sans qu'il se forme du biracémate sodique. Le *sel potassique* cristallise en prismes réguliers, et ressemble sous tous les rapports au tartrate double. Le *sel barytique* cristallise en prismes, dont l'un des angles latéraux est de 119°, et qui forment, avec la base, des angles de 130° et de 87°. Il contient 4 atomes d'eau de cristallisation, dont 3 se dégagent par efflorescence. Le sel non effleuri se ramollit à + 60°, donne un sublimé cristallin à + 100°, fond à + 105°, entre en ébullition à + 120°, jaunit à + 175°, et entre en décomposition complète à + 205°. Le sel effleuri ne donne un sublimé qu'à + 130°. Cette substance sublimée est la même que celle fournie par le tartrate. Le sel double barytique est beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Il n'est soluble ni dans l'une ni dans l'autre espèce d'alcool concentré.

Citrate méthylique, $\dot{M}e\,\bar{C}i$. On ne l'a pas encore obtenu à l'état isolé. Il n'est pas indifférent d'employer, pour le dissoudre dans l'alcool de bois, l'acide citrique affleuri ou non affleuri. *St.-Evre* essaya de le préparer en dissolvant l'acide citrique (dont il n'a pas indiqué l'état) dans de l'alcool de bois anhydre, saturant la solution par du gaz acide chlorhydrique, et distillant le mélange : il

passa d'abord du chlorure méthylique, de l'alcool de bois et de l'acide chlorhydrique. Lorsque le point d'ébullition fut monté à + 90°, il passa un liquide jaunâtre qui ne déposa qu'au bout de 24 heures des cristaux de 3 à 4 centimètres de long, quelquefois groupés en étoiles. Ces cristaux furent trouvés composés de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	18	46,198	Oxyde méthylique.	29,487
Hydrogène..	28	5,969	Acide citrique....	49,570
Oxygène....	14	47,833	Acide aconitique..	20,943

Poids atomique : 2926,88. Formule : $2(C^2H^6O + C^6H^4O^4) + (C^2H^6O + C^4H^2O^3)$, représentant 2 atomes de nitrate et 1 atome d'aconitate méthylique.

Le liquide d'où les cristaux s'étaient déposés était éthériforme, et donna à l'analyse :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	16	43,68		
Hydrogène.	24	5,44	Oxyde méthylique..	20,91
Oxygène...	14	50,88	Acide citrique.....	79,09

Poids atomique : 2751,68. Formule : $2\,C^2H^6O + 3\,C^4H^4O^4 = \dot{M}e\,\overline{C}i + \dot{M}e\,\overline{C}i^2$, ou $= 2\,\dot{M}e\,\overline{C}i + \dot{H}\,\overline{A}cn$. Il paraît qu'on n'a pas essayé de savoir comment ce produit se comporte avec les bases inorganiques. Dans le cas où il s'y combinerait, on pourrait, d'après l'analyse du sel, dire s'il faut le représenter par $2\,\dot{M}e\,\overline{C}i + \dot{R}\,\overline{C}i$, ou par $2\,\dot{M}e\,\overline{C}e + \dot{R}\,\overline{A}cn$.

Butyrate méthylique, $\dot{M}e\,\overline{B}u$. On l'obtient, selon *Pelouze* et *Gélis*, d'après la même méthode et aussi facilement que le butyrate éthylique.

C'est un liquide incolore, très-mobile, très-inflammable, et d'une odeur particulière qui rappelle celle de l'alcool de bois. Il a, d'après *Pierre*, pour poids spécifique 1,02928 à 0°, et bout à + 102°. L'ébullition se fait souvent avec des soubresauts, pendant lesquels la température s'élève de + 107° à + 108°; mais elle tombe à + 102°, avec une sorte d'explosion de la vapeur. On évite

ces inconvénients en y plongeant un fil de platine ou d'osmiure d'iridium.

Il est presque insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool de vin et de bois, ainsi que dans l'éther. Son atome pèse 1276,00, et sa vapeur a, selon les expériences de *Pelouze*, 3,54 pour densité. D'après le calcul, elle est 3,5232, en admettant que 2 volumes d'acide butyrique se sont combinés, sans condensation, avec 2 volumes d'oxyde méthylique, pour former 4 volumes de butyrate méthylique.

Benzoate méthylique, $\dot{M}e\,\dddot{B}z$. On se le procure en distillant 2 parties d'acide benzoïque, 1 partie d'acide sulfurique concentré, et 1 partie d'alcool de bois. Le résidu peut encore être mêlé à 2 ou 3 fois sa quantité d'alcool de bois, et soumis à une nouvelle distillation. Le produit distillé renferme l'éther dissous dans l'alcool de bois, qu'on peut séparer par l'évaporation dans un vase ouvert; l'eau est ensuite enlevée par le chlorure calcique, puis on distille l'éther sur de l'oxyde plombique. Ce qui passe avant que le point d'ébullition se trouve à + 198° est recueilli séparément; après quoi l'éther pur se dégage. On l'obtient encore en distillant du sulfate méthylique et du benzoate méthylique anhydre. C'est un corps oléagineux et incolore, d'une odeur aromatique agréable, insoluble dans l'eau et soluble dans les alcools de vin et de bois, ainsi que dans les éthers. Son poids spécifique est de 1,10 à + 17°, et il entre en ébullition à + 198°,5, sous 0^{m},761 de pression. *Dumas* et *Péligot* l'ont trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone..	16	70,628		
Hydrogène	16	5,867	Oxyde méthylique..	16,995
Oxygène..	4	23,505	Acide benzoïque....	83,095

Poids atomique : 1701,76. Formule : $C^2H^6O + C^{14}H^{10}O^3$. La densité de sa vapeur a été trouvée = 4,717. D'après le calcul, elle est 4,6744, en admettant que 2 volumes d'acide benzoïque se sont combinés, sans condensation, avec 2 volumes d'oxyde méthylique.

Spirate méthylique, $\dot{M}e\,\dddot{S}p$ (acide gualthérique). Il a cela de re-

marquable, qu'on le rencontre tout formé dans la nature, savoir: dans le *gaultheria procumbens* (palommier, wintergreen), arbuste indigène du New-Jersey, dans l'Amérique septentrionale. En distillant les feuilles de cet arbuste avec de l'eau, on obtient une huile volatile que son odeur agréable fait rechercher dans la parfumerie, sous le nom d'*huile de palommier*, *oil of wintergreen*. La même huile s'obtient en distillant les fleurs avec l'alcool: on la précipite par l'eau. Cette circonstance fait voir qu'elle existe toute formée dans la plante. L'huile volatile ainsi obtenue se compose en grande partie de spirate méthylique, contenant des traces d'une autre huile volatile, qui n'est pas un éther, et qui passe intacte à la distillation, pendant qu'on transforme le spirate méthylique en acide spirique et en alcool (1).

Procter, qui soumit le premier l'huile de gualtheria du commerce à l'analyse chimique, trouva qu'elle se compose d'une huile acide qui se dissout à froid dans l'hydrate potassique en laissant l'huile neutre. Il constata, en outre, que la première, qu'il appela *acide gaulthérique*, forme avec les bases des sels particuliers, et qu'en la traitant à chaud par la potasse en excès, on la changeait en acide spirique.

C'est *Cahours* qui découvrit la véritable nature de ce composé. Il fit voir, d'une manière ingénieuse, que l'acide gualthérique de *Procter* est du spirate méthylique, et qu'en essayant de séparer l'oxyde méthylique, on obtient de l'alcool de bois, comme produit de transformation. Le spirate méthylique possède, comme le spirate éthylique, la propriété de se combiner, sans séparation d'oxyde méthylique, avec 1 atome d'une base inorganique, pour former un sel de réaction neutre; mais quand on le traite à chaud avec un ou plusieurs atomes d'une base inorganique, l'oxyde méthylique se sépare, et se transforme en alcool de bois.

Pour obtenir le spirate méthylique naturel, on agite l'huile volatile de gaultheria avec une solution froide d'hydrate potassique, on laisse l'huile neutre se séparer, et on précipite l'éther méthylique en sursaturant la potasse par de l'acide chlorhydrique. On

(1) Cette huile, qui ne s'y trouve qu'en petite quantité, a une odeur et une saveur poivrées; elle bout à + 166°, et se compose de $C^{10}H^{16}$, sans oxygène. Étant plus volatile que le spirate méthylique, on peut la séparer en distillant le produit impur du commerce : elle passe avant que l'éther méthylique commence à bouillir. Elle entraîne un peu de ce dernier, qu'on détruit par la rectification avec une lessive de potasse.

le lave à l'eau, on le dessèche à une douce chaleur, et on le distille.

On le prépare artificiellement, en mêlant 2 parties d'acide spirique avec 2 parties d'alcool de bois, y ajoutant, par petites portions, 1 partie d'acide sulfurique concentré, et distillant le mélange. Le produit de la distillation est une solution de spirate méthylique dans l'alcool de bois; en y dissolvant du chlorure calcique sec, on sépare le premier. Il est parfaitement identique avec le spirate méthylique naturel.

C'est un liquide oléagineux, d'une odeur agréable, forte, pénétrante, et d'une saveur brûlante; son poids spécifique est 1,18, et il bout à + 222°. On peut le distiller sans altération. L'eau en dissout un peu, et en contracte l'odeur et la saveur. Cette solution prend une couleur violette quand on la mêle avec quelques gouttes d'une solution ferrique. Si la solution est saturée, la couleur devient plus riche et plus foncée. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool de vin, dans l'esprit de bois et l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . . .	16	63,20		
Hydrogène.. .	16	5,25	Oxyde méthylique.	15,127
Oxygène. . . .	6	31,55	Acide spirique. . .	84,873

Poids atomique : 1901,76. Formule : $C^2 H^6 O + C^{14} H^{10} O^5$. La densité de sa vapeur fut trouvée par *Cahours* = 5,42. D'après le calcul, elle est 5,2272, en admettant que 2 volumes d'acide se combinent avec 2 volumes d'oxyde méthylique, pour former 4 volumes de spirate méthylique.

Le spirate méthylique se combine avec 1 atome de base inorganique pour former des sels particuliers, qu'on peut considérer comme composés de 1 atome d'acide et de 2 atomes de base : l'oxyde méthylique se sépare quand on ajoute, à chaud, encore 1 atome de la base inorganique. Nous les appellerons *méthylospirates*.

Méthylospirate potassique, $\dot{K}\,\dddot{Sp} + \dot{M}e$. On l'obtient en agitant une solution concentrée d'hydrate potassique exempte de carbonate, avec un faible excès de spirate méthylique; le sel se dépose

en paillettes nacrées. Après avoir décanté le liquide, on lave le sel avec une très-petite quantité d'eau glacée, et on l'exprime entre des doubles de papier brouillard. Puis on le dissout dans de l'alcool anhydre qui laisse un résidu insoluble de carbonate potassique (dans le cas où il en aurait en mélange), et on abandonne la liqueur à l'évaporation dans le vide; le sel se dépose en aiguilles fines, semblables à l'amiante. Il est très-soluble dans l'eau, et, étant chauffé encore humide, il dégage de l'alcool de bois, tandis qu'il reste du spirate potassique. A l'état cristallisé, il contient 1 atome d'eau pour 2 atomes de sel.

Méthylospirate sodique, $\dot{N}a\,\dddot{S}p + \dot{M}e$. Il se comporte entièrement comme le sel potassique, mais il n'est pas tout à fait aussi soluble.

Méthylospirate barytique, $\dot{B}a\,\dddot{S}p + \dot{M}e$. On le prépare en versant goutte à goutte du spirate méthylique dans de l'eau de baryte saturée, jusqu'à cessation de précipité. Si l'eau de baryte est chaude, elle retient un peu de sel en dissolution; cependant par le refroidissement tout se dépose en écailles cristallines. Il contient 1 atome de cristallisation.

Les *méthylospirates plombique*, *cuivrique* et *mercurique* s'obtiennent par voie de double décomposition à l'aide du sel potassique.

Quand on met du potassium, par petits fragments, dans le spirate méthylique, il se développe un gaz; la masse se solidifie, même à + 100°; et bientôt après il arrive un moment où elle s'enflamme, malgré toutes les précautions qu'on prend pour l'éviter, et laisse un charbon abondant.

En soumettant un mélange de spirate méthylique et de baryte sèche à la distillation, il se produit aux dépens du spirate méthylique une huile volatile, d'une odeur agréable, composée de $C^{16}\,H^{14}\,O^{2}$; on l'obtient aussi en distillant l'acide dragonique avec un excès de chaux ou de baryte.

Bromospirate méthylique. Lorsqu'on ajoute du brome, par petites quantités, au spirate méthylique anhydre, il se produit de la chaleur avec dégagement d'acide bromhydrique. Dès que la masse se solidifie par le refroidissement, on cesse d'y ajouter du brome. S'il n'y a pas eu un excès de brome, on obtient un composé cristallin, où 1 équivalent d'hydrogène a été échangé contre 1 équi-

valent de brome. S'il y a eu un excès de brome, le composé obtenu a 2 équivalents d'hydrogène, remplacés par 2 équivalents de brome. Ce dernier est également cristallin; mais comme il est beaucoup moins soluble que le premier, on peut l'en séparer par la cristallisation. On lave le produit d'abord à froid, avec l'alcool faible, pour le rectifier d'acide bromhydrique; puis on le dissout dans de l'alcool concentré bouillant. Par le refroidissement, il se dépose le composé qui contient le plus de brome; en évaporant la solution jusqu'à réduction de moitié, et abandonnant le reste à l'évaporation spontanée, on obtient un dépôt plus abondant. Dès qu'il ne se dépose plus de paillettes cristallines, on décante l'eau mère, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée; le composé le moins bromé cristallise à son tour. On le purifie en le dissolvant jusqu'à saturation dans un peu d'alcool bouillant, et on le laisse cristalliser de nouveau par le refroidissement. *Cahours* l'appelle *salicylate de méthylène monobromé;* nous l'appellerons *bromospirate méthylique.*

Ce produit cristallise en aiguilles fines, soyeuses, d'une odeur particulière, fusibles à + 55°, et sublimables à une plus forte chaleur, mais non sans quelque décomposition. Il est insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	16	41,605		
Hydrogène. . . .	14	3,024		
Brome.	2	34,602	Oxyde méthylique. .	9,958
Oxygène.	6	20,769	Acide bromospirique	90,042

Poids atomique : 2888,90. Formule : $C^2 H^6 O + C^{14} H^8 Br^2 O^5$. Comme le spirate, le bromospirate méthylique forme des sels, et, chauffé avec la potasse en excès, il donne de l'alcool de bois et du bromospirate potassique, d'où l'acide bromospirique peut être séparé par les acides. Il se dissout peu à peu dans l'ammoniaque caustique, en produisant un acide bromé qui, par la saturation de l'ammoniaque au moyen d'un acide, donne un précipité blanc, floconneux, soluble dans l'alcool, et cristallisable par l'évaporation de ce dernier. Si l'on distille la solution, il passe d'abord un excès d'ammoniaque, puis une matière jaune de soufre vient cristal-

liser dans le récipient; c'est l'amide de l'acide spirique non bromé, $= N H^2 + C^{14} H^{10} O^4$.

Le composé plus bromé s'obtient seul, en traitant le spirate méthylique par le brome en excès; 2 équivalents d'hydrogène sont, comme nous l'avons déjà dit, remplacés par 2 équivalents de brome. Quelle que soit la quantité de brome qu'on fasse arriver sous l'influence du soleil, l'effet s'arrête là. *Cahours* appelle ce produit *salicylate de méthylène bibromé;* nous l'appellerons *bibromospirate méthylique.*

On le purifie comme le précédent, et on le dissout dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, il cristallise en lamelles brillantes, tandis que, par l'évaporation spontanée, il se dépose en prismes qui, s'ils contiennent un excès de brome, ont une teinte jaunâtre. Il fond à + 100°, et se sublime à une température plus élevée, sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se comporte avec la potasse et l'ammoniaque comme le précédent, et toutes ses combinaisons renferment 1 équivalent d'hydrogène de moins et 1 équivalent de brome de plus que les bromospirates simples.

D'après l'analyse de *Cahours*, le bibromospirate méthylique se compose de ;

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.	16	31,009		
Hydrogène. . . .	12	1,932		
Brome.	4	51,579	Oxyde méthylique. . . .	7,422
Oxygène.	6	15,480	Acide bibromospirique.	92,578

Poids atomique : 3876,041. Formule : $C^2 H^6 O + C^{14} H^6 Br^4 O^4$.

Chlorospirates méthyliques. Le spirate méthylique donne, avec le chlore, des combinaisons analogues aux précédentes; mais, comme le chlorospirate simple s'obtient difficilement pur de tout spirate méthylique, *Cahours* étudia plus particulièrement le bichlorospirate; quelque prolongée que soit l'action, un excès de chlore, sous l'influence directe du soleil, ne remplace pas plus de 2 équivalents d'hydrogène.

Dissous dans l'alcool, le bichlorospirate méthylique cristallise en longues aiguilles prismatiques, ayant une teinte jaune, qu'on enlève par une cristallisation répétée. Il fond à + 100°, et se su-

blime à une plus forte chaleur sans décomposition. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool et dans l'éther; il se comporte avec les alcalis comme le bibromospirate méthylique. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	16	43,495
Hydrogène.....	12	2,710
Chlore.....	4	32,083
Oxygène.....	6	21,712

Poids atomique : 2763,36. Formule : $C^2 H^6 O + C^{14} H^6 Cl^4 O^6$.

Cinnamate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{C}m$. On l'obtient, selon *Émile Kopp*, en saturant, à une douce chaleur, un mélange d'oxyde cinnamique et d'alcool de bois par du gaz acide chlorhydrique : on précipite le cinnamate méthylique par l'eau, on le dessèche, et on le rectifie sur de l'oxyde plombique. C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur aromatique désagréable, de 1,106 densité, et bouillant à + 241°.

Valérianate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{V}l$. On l'obtient, d'après *E. Kopp*, en distillant ensemble 3 parties de valérianate sodique, 3 parties d'acide sulfurique, et 4 parties d'alcool de bois; on cohobe à plusieurs reprises le produit de la distillation. Le liquide obtenu en dernier lieu, on le traite par l'eau, qui précipite le valérianate méthylique; en l'agitant avec une solution étendue de carbonate sodique, on le dépouille d'acide libre, puis on le lave dans l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le rectifie; on met de côté ce qui passe au-dessous de + 114°; ce qui passe ensuite à cette température est du valérianate méthylique pur. On arrête la distillation dès que le point d'ébullition se relève.

Le valérianate méthylique est un liquide clair, incolore, d'une odeur aromatique, rappelant tout à la fois celle de la valériane et de l'alcool de bois; son poids spécifique est 0,8806 à + 16°, et il bout à + 114°. D'après l'analyse de *Kopp*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	12	62,117		
Hydrogène..	24	10,320	Oxyde méthylique.	19,824
Oxygène....	4	27,563	Acide valérianique.	80,176

Poids atomique : 1451,20. Formule : $C^2 H^6 O + C^{10} H^{18} O^3$.

Lécanorate méthylique, $\dot{M}e\ \bar{L}ec$. Il a été découvert et décrit par *Schunck*. On dissout l'acide lécanorique dans l'alcool de bois bouillant, et on distille la solution au bain-marie, jusqu'à siccité. On dissout le résidu dans une quantité convenable d'eau bouillante : par le refroidissement, le lécanorate méthylique se dépose en aiguilles soyeuses qui ressemblent aux cristaux de lécanorate éthylique, et qui remplissent toute la liqueur. Desséchés, elles ont un aspect brillant, cristallin. Il est sublimable, et plus soluble dans l'eau que le lécanorate éthylique; la partie que l'eau bouillante ne parvient pas à dissoudre, y fond. Il se combine avec les bases solifiables sans se décomposer; il se dissout donc, à froid, dans une lessive d'hydrate potassique, d'où il est précipitable par les acides. Bouilli avec la potasse, il se décompose en alcool, en acide carbonique et en orcine. D'après l'analyse de *Schunck*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	20	59,157		
Hydrogène..	22	5,405	Oxyde méthylique.	11,327
Oxygène....	9	35,438	Acide lécanorique.	88,673

Poids atomique : 2539,68. Formule : $C^2 H^6 O + C^{18} H^{16} O^8$.

Mucate méthylique, $\dot{M}e\ \bar{M}u$. Il a été découvert et décrit par *Malaguti*. On l'obtient absolument de la même manière que la combinaison éthylique correspondante, si ce n'est qu'au lieu d'alcool vineux on emploie de l'esprit de bois. Il est incolore, solide, cristallisé, et non volatil. Il cristallise dans l'eau et dans l'alcool par le refroidissement, ou par l'évaporation de la solution saturée à chaud. Les cristaux s'obtiennent difficilement réguliers;

ils paraissent être des prismes hexagonaux plats, à base rhombique. Les cristaux qui se déposent d'une solution alcoolique saturée à l'ébullition, présentent avec ceux obtenus au moyen de l'eau la même différence dont il a été question à propos de la combinaison éthylique, et paraissent contenir une autre modification de l'acide. Les cristaux fournis par l'eau ont une densité de 1,33; ceux obtenus de l'alcool ont une densité de 1,48. La combinaison est très-soluble dans l'eau bouillante; mais elle exige, pour se dissoudre, 210 parties d'alcool bouillant, de 0,814 de densité, et elle se dépose de nouveau presque en totalité par le refroidissement. Elle n'entre pas en fusion par la chaleur, et elle ne commence à se déposer qu'à + 163°; à cette température, elle noircit sans fondre, et donne une huile noire; à + 173°, la masse entre en fusion, se boursoufle, et donne des gaz combustibles. D'après *Malaguti*, cet éther est composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . . .	8	40,378		
Hydrogène.. .	14	5,870	Oxyde méthylique.. .	19,33
Oxygène. . . .	8	53,752	Acide mucique.. . . .	80,67

Poids atomique : 1488,32. Formule : $C^2 H^6 O + C^6 H^4 O^7$.

Subérate méthylique, $\dot{M}\,\bar{S}ub$. D'après *Laurent*, on l'obtient de la même manière que la combinaison éthylique correspondante, avec laquelle il présente en outre, dans l'aspect et les autres propriétés, une ressemblance telle qu'on ne peut l'en distinguer que difficilement. Son poids spécifique est de 1,014 à + 18°. En traitant le subérate méthylique, dans un flacon fermé, par de l'ammoniaque caustique, il se transforme, au bout de quelques jours, en un corps cristallin qui, lavé dans l'alcool froid et dissous dans l'alcool bouillant, donne des cristaux réguliers. Ce corps, qui n'a pas été analysé, paraît être la subéramide.

Dragonate méthylique, $\dot{M}e\,\bar{D}r$. Il a été obtenu et étudié par *Cahours*. On mêle ensemble parties égales d'acide dragonique, d'alcool de bois anhydre et d'acide sulfurique concentré, et on distille ce mélange, qui a une couleur rouge carmin foncé; il

passe d'abord un peu d'alcool de bois, puis le dragonate méthylique sous forme d'une huile qui cristallise dans le récipient. On mêle le produit de la distillation avec une solution chaude de carbonate sodique, et on la fait cristalliser deux ou trois fois dans l'alcool.

Le dragonate méthylique cristallise en paillettes blanches, brillantes, d'une odeur agréable, faiblement anisée, et d'une saveur brûlante; il fond entre + 46° et 47°, et se prend en une masse cristalline. Il bout à une température assez élevée, et peut être distillé sans altération. Il est insoluble dans l'eau, même à chaud, mais il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . . .	18	65,103		
Hydrogène. . .	20	6,009	Oxyde méthylique. .	13,851
Oxygène. . . .	6	28,888	Acide dragonique. .	86,149

Poids atomique : 2076,96. Formule : $C^2 H^6 O + C^{16} H^{14} O^5$. Par une forte lessive de potasse, il se change en acide dragonique et en esprit de bois.

Bromodragonate méthylique, $\dot{M}e + C^{16} H^{12} Br^2 O^5$. On l'obtient comme la combinaison éthylique correspondante. C'est un corps solide, qu'on lave bien et qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

Il cristallise en prismes déliés, transparents, fond à une température un peu élevée, ne se dissout pas dans l'eau, tandis qu'il est soluble dans l'alcool de vin et de bois, et moins soluble dans l'éther. Bouilli avec l'hydrate potassique, il se décompose en acide bromodragonique et en alcool de bois.

Chlorodragonate méthylique, $\dot{M}e + C^{16} H^{12} Cl^2 O^5$. On l'obtient comme la combinaison éthylique correspondante, à laquelle il ressemble sous tous les rapports.

Dragonitrate méthylique, $\dot{M}e \dddot{N} + C^{16} H^{12} O^4$. On l'obtient comme le dragonitrate éthylique, auquel il ressemble tout à fait. Il cristallise en larges lames jaunâtres, fond à + 100°, et se sublime un peu au-dessus de cette température. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout facilement à chaud dans l'alcool de vin et de

bois; par le refroidissement, il cristallise presque complétement. L'hydrate potassique le décompose comme le précédent.

Anilonitrate méthylique, $\dot{M}e\,\dddot{N} + C^{14}H^{8}O^{4}$. Quand on traite le spirate méthylique par de l'acide nitrique fumant, pendant qu'on refroidit le vase à l'extérieur, il se développe beaucoup de chaleur, il ne se dégage que très-peu de gaz, et le tout ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. Le nouveau produit est de l'anilonitrate méthylique. On le fait fondre dans l'eau bouillante pour en extraire l'acide nitrique libre, et on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. Il forme des aiguilles extrêmement fines, jaunâtres; fond entre + 88° et 90°, et, chauffé avec précaution, il peut être sublimé intact. Il ne se dissout pas dans l'eau froide, et fond dans l'eau bouillante; il cristallise en partie par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool bouillant : il cristallise par le refroidissement d'une solution saturée. Il est insoluble dans l'ammoniaque, et soluble dans la potasse caustique. *Cahours* pense qu'il forme ainsi des sels; mais il ne les a pas examinés. Bouilli avec la potasse, il se décompose en esprit de bois et en anilonitrate potassique qui reste dans la liqueur. Par une action prolongée, il se change en un mélange d'anilonitrate et de picronitrate méthyliques, et enfin en acide picronitrique. On l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . . .	16	48,773		
Hydrogène. . .	14	3,545	Oxyde méthylique. .	11,674
Nitrogène. . .	2	7,104	Acide anilonitrique.	88,326
Oxygène. . . .	10	40,578		

Poids atomique : 2364,35. Formule : $C^{2}H^{6}O + N^{2}O^{5} + C^{14}H^{8}O^{4}$. Avec l'ammoniaque, il forme l'amide que donne la combinaison éthylique correspondante.

Margarate méthylique, $\dot{M}e^{2}\,\overline{M}gr$. On l'obtient comme le composé éthylique correspondant, auquel il ressemble tout à fait.

Bistéarate méthylique, $\dot{M}e^{2}\,\overline{S}tr + \dot{H}^{2}\,\overline{S}tr$. On l'obtient facilement en faisant digérer, pendant 30 à 40 minutes, 1 partie d'acide stéarique avec 2 parties d'esprit de bois et 2 parties d'acide sulfurique concentré; il se ramasse à la surface du liquide. Lavé et

refroidi, il a l'aspect d'une graisse solide, cristalline, demi-transparente, fusible à + 85°. Pour le reste, il ressemble au bistéarate éthylique.

Oléate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{O}l$. On l'obtient comme l'oléate éthylique; c'est un liquide huileux, de 0,879 poids spécifique, à +18°. L'acide nitrique le change en

Élaïdate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{E}l$. C'est aussi un liquide huileux, de 0,872 poids spécifique, à + 18°.

Capronate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{C}pro$. On l'obtient comme le capronate éthylique, auquel il ressemble tout à fait par son odeur, sa saveur et ses autres propriétés.

Capranate méthylique, $\dot{M}e\ \overline{C}pra$. Il ressemble de même au capranate éthylique. D'après l'analyse de *Fehling*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	18	68,401		
Hydrogène.	36	11,364	Oxyde méthylique..	14,553
Oxygène...	4	20,235	Acide capranique..	85,447

Poids atomique : 1976,80. Formule : $C^2H^6O + C^{16}H^{30}O^3$. La densité de sa vapeur fut trouvée, par *Fehling*, = 5,45. D'après le calcul, elle est = 5,4618, en admettant que 2 volumes = 1 atome d'acide capranique se combinent avec 2 volumes d'oxyde méthylique pour former, sans condensation, 4 volumes de capranate méthylique.

Oxyde méthylo-potassique. L'oxyde méthylique paraît pouvoir se combiner avec la potasse anhydre, comme l'oxyde éthylique. *Weidmann* et *Schweitzer* introduisirent du potassium, par petits fragments, dans de l'alcool de bois : il s'y oxyda avec dégagement d'hydrogène. Il fallut pour cela employer la chaleur : la masse se colora et s'épaissit. Par le refroidissement, elle cristallisa : l'excès d'alcool pouvait en être éliminé par la chaleur. De leurs analyses, les chimistes nommés tirent la conclusion que la masse cristalline est une combinaison de 1 atome $\dot{K}\ \dot{M}e$ avec 1 atome d'alcool de bois, remplaçant l'eau de cristallisation. Cependant cette analyse ne s'accorde pas avec cette manière de voir. Ce sujet mérite de nouvelles recherches.

MÉTHYL.

Les mêmes raisons qui ont fait admettre l'éthyl comme radical organique subsistent aussi pour le méthyl. Mais il ne peut pas non plus s'obtenir à l'état isolé, bien que l'oxygène de l'oxyde méthylique puisse être remplacé par du soufre et par des corps halogènes, et donner naissance à des combinaisons haloïdes.

Le méthyl se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	2	80,051
Hydrogène.	6	19,949

Poids atomique : 187,68. En admettant, ce qui est le plus probable, que le gaz oxyde méthylique se compose de 2 volumes de gaz méthyl et de 1 volume d'oxygène, le tout condensé en 2 volumes, 1 atome de méthyl doit représenter 2 volumes, et la densité de sa vapeur sera 1,03695. Ceci s'accorde parfaitement avec la densité des combinaisons haloïdes, dont les éléments s'unissent sans condensation.

Sulfure méthylique, $\dot{M}e$. On l'obtient en distillant le sulfure potassique $\dot{K}$, ou le sulfure calcique $\dot{C}a$, avec du sulfate méthylique. *Regnault* le prépare en dissolvant le sulfure potassique $\dot{K}$ dans de l'alcool de bois anhydre, et y faisant condenser des vapeurs de chlorure méthylique. On distille ce mélange dans une cornue tubulée, pendant qu'on y fait arriver constamment de la vapeur de chlorure méthylique. Le sulfure méthylique passe avec l'esprit de bois ; on le précipite par l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le rectifie.

Le sulfure méthylique est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur très-désagréable, de 0,845 poids spécifique, à + 21°, et bouillant à + 41°. L'eau en dissout très-peu, et en prend l'odeur. Il est miscible en toute proportion avec l'alcool et l'éther. D'après l'analyse de *Regnault*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	38,679
Hydrogène.....	6	9,639
Soufre.....	1	51,682

Poids atomique : 388,43. Formule : $C^2 H^6 S$. *Regnault* trouva la densité de la vapeur = 2,115. D'après le calcul, elle est 2,1467, en admettant que 1 volume de vapeur de soufre et 2 volumes de gaz méthyl se sont condensés en 2 volumes.

Sulfhydrate méthylique, $\dot{M}e\,\dot{H}$, hydrosulfate de sulfure méthylique (mercaptan de méthylène). Il s'obtient par le même procédé que la combinaison éthylique correspondante. Il a été indiqué pour la première fois par *Dumas* et *Péligot*, et préparé plus tard par *Grégory*. On distille le sulfate méthylo-potassique ou le sel calcique avec un sulfhydrate, après avoir mis une faible solution d'hydrate potassique dans le récipient, qu'il faut maintenir aussi froid que possible. La liqueur qui passe ne se mêle pas avec la lessive; on l'en sépare, et on la distille sur du chlorure calcique. Elle a une odeur semblable à celle de la combinaison éthylique, mais plus désagréable. Elle est très-volatile, et bout déjà à + 21°. Dans une solution d'acétate plombique, elle opère un précipité jaune. Elle s'unit avec beaucoup d'avidité à l'oxyde mercurique, avec lequel elle forme de l'eau et du sulfométhylate de sulfure mercurique. Celui-ci est un sel incolore et soluble dans l'alcool; sa solution saturée à l'ébullition le fournit, par le refroidissement, en cristaux feuilletés, blancs, éclatants, qui ne fondent pas à + 100°.

En général, le sulfure méthylique donne avec les sulfobases des combinaisons analogues à celles du sulfure éthylique; mais on ne les a pas encore étudiées.

Sulfocarbonate méthylique, $\dot{M}e\,\ddot{C}$. Il a été préparé et décrit par *Cahours*. On l'obtient en mêlant des solutions concentrées de sulfate méthylocalcique et de sulfocarbonate potassique, et distillant le mélange : le produit passe avec les vapeurs aqueuses, sous forme d'une huile jaunâtre, plus pesante que l'eau. On le lave dans l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on distille.

Le sulfocarbonate méthylique est un liquide jaune, d'une odeur

forte, pénétrante; sa densité est 1,159 à + 18°, et il bout entre + 204° et 205°. Il est à peine soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	3	26,052
Hydrogène.....	6	4,328
Soufre.....	3	69,620

Poids atomique : 865,05. Formule : $C^2 \dot{H}^6 S + C S^2$. La densité de sa vapeur a été trouvée = 4,652. D'après le calcul, elle est 4,7815, en admettant que 2 volumes = 1 atome de sulfide carbonique se sont combinés avec 2 volumes de sulfure méthylique, pour former 2 volumes de sulfocarbonate méthylique.

L'acide nitrique l'oxyde, et produit ainsi beaucoup d'acide sulfurique libre. L'hydrate potassique, en solution alcoolique, le change en oxysulfocarbonate méthylique, et en une huile jaunâtre qui paraît être du bisulfure méthylique.

Oxysulfocarbonate méthylique. Il a été obtenu tant par *Zeise* que par *Cahours*. En dissolvant de l'hydrate potassique dans l'alcool de bois, et y ajoutant, jusqu'à saturation complète, du sulfide carbonique, il se dépose, comme pour la combinaison éthylique, un sel potassique en cristaux brillants. Ce sel est l'oxysulfocarbonate méthylopotassique, $\dot{K}\dddot{C} + \dot{Me}\dddot{C} + 2(\dot{K}\ddot{C} + \dot{Me}\ddot{C})$. La dissolution aqueuse donne d'autres sels analogues par voie de double décomposition; mais on n'en sait rien, si ce n'est qu'ils existent.

En dissolvant le sel potassique dans l'alcool de bois anhydre, et y ajoutant de l'iode en quantité convenable, il se dépose du soufre en cristaux, il se précipite de l'iodure potassique, et il se dégage du gaz oxyde carbonique, souillé de sulfide hydrique. On continue d'ajouter l'iode jusqu'au moment où la liqueur commence à se colorer; on l'étend ensuite d'eau, qui précipite un corps oléagineux, pesant, brunâtre, d'où il se dépose bientôt du soufre en cristaux. Dépouillé de ce soufre, desséché sur du chlorure calcique et rectifié, c'est un liquide faiblement jaunâtre, très-mobile, d'une odeur forte, aromatique, quoique désagréable. Il a une saveur sucrée; sa densité est, d'après *Zeise*, 1,17, et il bout à + 154°.

D'après *Cahours*, sa densité est 1,143 à + 15°, et il bout entre + 170° et + 172°. Il distille sans altération; il ne brûle qu'après avoir été chauffé : sa flamme est éclairante, et exhale une odeur d'acide sulfureux. D'après les analyses concordantes de ces deux chimistes, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	9	29,486
Hydrogène.....	18	1,899
Soufre.....	6	55,532
Oxygène.....	3	13,083

Poids atomique : 2292,90. Formule : $C^2 H^6 O \ddot{C} + 2 C^2 H^6 S \overset{\shortparallel}{C}$. La densité de sa vapeur fut trouvée, par *Cahours*, = 4,66. D'après le calcul, elle est 4,2245, en admettant que 2 volumes = 1 atome de carbonate méthylique, analogue au carbonate éthylique, se combinent avec 2 atomes = 4 volumes de sulfocarbonate méthylique, pour former, sans condensation, 6 volumes du produit.

Quand on fait digérer une petite quantité d'oxysulfocarbonate méthylique avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, il se dépose, au bout de quelques heures, du carbonate potassique, et il ne reste que du sulfhydrate méthylique en dissolution.

Bisulfure méthylique, $\overset{\shortparallel}{M}e$. Il a été examiné et décrit par *Cahours*. On l'obtient, comme le bisulfure éthylique, en distillant des solutions concentrées de bisulfure potassique $\overset{\shortparallel}{K}$, et de sulfate méthylo-calcique. Si le bisulfure est exempt d'un excès de soufre, la plus grande partie du produit passera entre + 110° et 120°. On le dessèche sur du chlorure calcique, et on le distille à part, jusqu'à ce que le point d'ébullition ait atteint + 116°. On change ensuite de récipient : ce qui passe entre + 116° et 118° est du bisulfure méthylique pur; après quoi le point d'ébullition s'élève successivement jusqu'à + 160° à + 170°. Pendant cette rectification, le produit se partage partiellement en monosulfure qui s'en va jusqu'à + 116°, et en trisulfure qui passe le dernier, à + 160°.

Le bisulfure méthylique est un liquide incolore, transparent, réfractant fortement la lumière, et d'une odeur alliacée persistante, insupportable. Sa densité est 1,046 à + 18°, et son point d'ébullition à + 117°. Il est inflammable, et brûle avec une

flamme bleue, en répandant une odeur d'acide sulfureux. Il est à peine soluble dans l'eau, et il est miscible en toute proportion avec l'alcool et l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	25,500
Hydrogène.....	6	6,355
Soufre.....	2	68,145

Poids atomique : 589,18. Formule : $C^2 H^6 S^2$. La densité de sa vapeur est, d'après les expériences de *Cahours*, = 3,827. D'après le calcul, elle est 3,2565, en admettant que 2 volumes de vapeur de soufre se combinent avec 2 volumes de gaz méthyl, ou que 1 volume de vapeur de soufre se combine avec 2 volumes de sulfure méthylique pour former 2 volumes de bisulfure méthylique.

L'acide nitrique étendu ne l'attaque pas, tandis que ce même acide, médiocrement concentré, le décompose avec violence : il se produit un sulfacide particulier, qui n'a pas été analysé. Le *sel potassique* de cet acide cristallise en aiguilles semblables à l'asbeste, et le *sel barytique* en tables brillantes. Il forme avec la strontiane, la chaux et l'oxyde plombique, des sels solubles et cristallisables.

Trisulfure méthylique, $\overset{III}{M}e$. On l'obtient, d'après *Cahours*, en distillant le quinquesulfure potassique avec une solution concentrée de sulfate méthylo-calcique : il passe d'abord un peu de bisulfure; mais à + 200° le trisulfure se dégage sous forme d'un liquide faiblement jaunâtre. Il ressemble d'ailleurs au précédent, et se compose, d'après *Cahours*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	19,02
Hydrogène.....	6	4,74
Soufre.....	3	76,24

Poids atomique : 789,93. Formule : $C^2 H^6 S^3$.

Les combinaisons du méthyle avec le sélénium et le tellure sont encore inconnues.

Chlorure méthylique, M Cl (chlorhydrate de méthylène). On

l'obtient en distillant ensemble 1 partie d'esprit de bois, 2 parties de chlorure sodique, et 3 parties d'acide sulfurique concentré. On l'obtient aussi par la distillation du sulfate méthylique avec du chlorure sodique anhydre. Il est gazeux et peut être recueilli sur l'eau, qui, à la vérité, en dissout une petite quantité, mais le dépouille en même temps de l'esprit de bois, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux, qu'il entraîne. Ce gaz ne se condense pas à — 18°; il est incolore, d'une odeur éthérée, d'un poids spécifique de 1,731. Il brûle avec une flamme blanche au milieu, et verte sur les bords. L'eau en dissout 2,8 de son volume; cette solution a une odeur éthérée et une saveur sucrée, ne réagit pas à la manière des acides, et ne précipite point les sels d'argent. Il est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	23,811
Hydrogène.....	6	5,934
Chlore.....	2	70,255

Poids atomique : 630,96. Formule : $C^2H^6Cl^2$. En admettant que 2 volumes de gaz chlore se combinent, sans condensation, avec 2 volumes de gaz méthyl pour former 4 volumes de chlorure méthylique, on a 1,7437 pour densité, qui se rapproche beaucoup du résultat obtenu par l'expérience.

D'après *Dumas* et *Peligot*, ce gaz, conduit à travers un tube de porcelaine chauffé, ne se décompose que lorsque le tube est rouge; et alors il se forme de l'acide chlorhydrique et un gaz combustible qu'on peut recueillir sur l'eau, qui brûle avec une flamme jaune, et qui n'est condensé par le chlore qu'au moyen de la lumière.

A l'époque où ces expériences furent faites, *Dumas* et *Péligot* étaient conduits par la théorie que le chlorure méthylique, comme le chlorure éthylique, se compose de 1 atome de C^2H^4 et de 1 atome d'eau. Comme dans le chlorure méthylique l'équivalent d'acide chlorhydrique pourrait prendre la place de l'eau, ils prirent le gaz combustible, qui se développe ainsi, pour un gaz différent de l'élayl, et ils l'appelèrent *méthylène*. La plus grande difficulté qu'il a à se combiner avec le chlore, et la couleur jaune de sa flamme, paraissent en effet l'éloigner du gaz élayl. Mais ces différences

peuvent s'expliquer : le tube où la décomposition a eu lieu a pu se tapisser, à l'intérieur, de charbon ; de là un gaz souillé de beaucoup de CH^4, et même de gaz hydrogène pur. Dans une expérience entreprise plusieurs années après, *Dumas* et *Stass* firent passer le gaz chlorure méthylique sur un mélange chauffé d'hydrate potassique solide et de chaux vive ; ils espéraient ainsi obtenir, comme pour le chlorure éthylique, qui donne du chlorure potassique et du gaz élayl, du chlorure potassique et du gaz méthylène ; mais ils n'obtinrent que du chlorure potassique, du formiate potassique, et du gaz hydrogène pur.

Bromure méthylique, Me Br. Il a été obtenu et étudié par *Pierre*. En voici le mode de préparation : On verse 200 parties d'alcool de bois anhydre dans une cornue tubulée avec récipient, on y dissout 50 parties de brome au-dessous de + 6°, et on y introduit, par petites portions bien sèches et toujours à la même température, 7 parties de phosphore ; après quoi on laisse la température monter à + 7° ou 8°. Le phosphore ne tarde pas à réagir sur le brome, et il fond avec production de chaleur. Puis on refroidit jusqu'à + 6°, on décante le liquide de dessus le phosphore, on l'introduit dans une cornue tubulée, et on y ajoute ce qui avait passé pendant la première opération. On met la cornue en contact avec un appareil fortement réfrigérant, et on opère la distillation, qui doit se faire à une température très-basse, avec toutes les précautions nécessaires pour prévenir les soubresauts : il passe du bromure méthylique et de l'alcool de bois, acidifié par de l'acide bromhydrique. On refroidit le produit de la distillation à 0°, et on le mêle avec de l'eau glacée : le bromure méthylique le précipite. On le lave d'abord avec une eau froide faiblement alcaline, puis avec de l'eau pure. On le verse ensuite à 0° sur du chlorure calcique, et, après 24 heures, dans un bain d'eau de + 20 à 25°, et on le rectifie sur du chlorure calcique. Enfin on le distille encore une fois à part dans un bain dont la température ne dépasse pas + 22°.

Le bromure méthylique est un liquide incolore, d'une odeur éthérée pénétrante, un peu alliacée, d'un poids spécifique de 1,66443 à 0°, et il conserve sa fluidité encore à — 35°,5. Il bout à + 13°, sous une pression de $0^m,759$; mais comme il bout avec soubresauts, il n'est pas facile d'en déterminer avec certitude le point d'ébullition. Il est un peu soluble dans l'eau ; c'est pourquoi,

en employant pour sa préparation plus d'alcool de bois qu'il n'est prescrit, la plus grande partie du produit, mêlé avec de l'eau, reste en dissolution dans la liqueur. Mais on l'en sépare par une addition de chlorure calcique. Il se dissout facilement dans l'alcool de vin, dans l'esprit-de-vin et dans l'éther. D'après l'analyse de *Pierre*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	12,654
Hydrogène.....	6	3,153
Brome.....	2	84,193

Poids atomique : 1187,30. Formule : $C^2H^6Br^2$.

Iodure méthylique, Me I (hydriodate de méthylène). On le prépare avec l'esprit de bois, l'iode et le phosphore, en suivant la même méthode et les mêmes précautions que pour la préparation de l'iodure éthylique. Pour lui enlever les dernières traces d'eau et d'acide iodhydrique, on le laisse séjourner sur du chlorure calcique fondu, additionné d'un peu d'oxyde plombique en poudre fine.

L'iodure méthylique est un liquide incolore, neutre, conservant sa fluidité encore à — 35°; il n'a la réaction de l'iode ni sur la peau, ni sur l'amidon. Il se colore peu à peu en jaune, même lorsqu'on le conserve dans des flacons bien remplis et bouchés; mais par la rectification il redevient incolore : la matière colorante reste dans le dépôt. Sa vapeur excite le larmoiement et irrite les yeux. Inspirée dans la bouche, elle provoque la salivation et agace les dents. L'iodure méthylique est inflammable, et brûle avec une flamme violette. Il se dissout jusqu'à un certain degré dans l'eau, de sorte que, pour éviter une perte, on refroidit le produit de la distillation jusqu'à 0°, et on le précipite par de l'eau glacée. Il se dissout facilement dans l'alcool de vin, dans l'esprit de bois et dans l'éther. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	2	8,471
Hydrogène.....	6	2,111
Iode.....	2	89,418

Poids atomique : 1773,67. Formule : $C^2 H^6 I^2$. *Dumas* et *Péligot* ont trouvé la densité de sa vapeur = 4,888. D'après le calcul, elle est = 4,9023, en admettant que 2 volumes d'iode se combinent avec 2 volumes de méthyl pour former 4 volumes d'iodure méthylique.

Suivant *Dumas* et *Péligot*, ce qui, après sa préparation, reste dans la cornue, contiendrait, indépendamment des acides iodhydrique, phosphoreux et phosphorique, une portion de biphosphate méthylique.

Fluorure méthylique, Me F (hydrofluate de méthylène). On l'obtient en distillant le sulfate méthylique avec du fluorure potassique. L'opération s'effectue très-bien dans des vaisseaux de verre. Le fluorure se dégage à l'état de gaz, et on le recueille sur l'eau. Il a une odeur agréable, éthérée, et un poids spécifique de 1,186. Il brûle avec une flamme bleue et dégagement d'acide fluorhydrique. L'eau absorbe 1 $\frac{1}{2}$ fois son volume de ce gaz. Il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	2	8,471
Hydrogène.	6	2,111
Fluor	2	89,418

Poids atomique : 432,13. Formule : $C^2 H^6 F^2$. D'après le calcul, le poids spécifique est 1,4422, en admettant que 2 volumes = 1 atome de gaz fluor, se combinent avec 2 volumes de gaz méthyl pour former 4 volumes de fluorure méthylique.

Cyanure méthylique, Me Cy (hydrocyanate de méthylène). On l'obtient en distillant du sulfate méthylique avec du cyanure potassique anhydre. Le produit est liquide, mais il n'a pas été examiné de plus près.

Le cyanure méthylique peut se combiner avec d'autres cyanures et avec des sels. Deux de ces combinaisons ont été découvertes et décrites par *Gregory*.

Lorsqu'on dissout du sulfate méthylo-potassique dans une solution concentrée de cyanure ferroso-potassique, ou lorsqu'on fait évaporer un mélange des deux solutions, il cristallise d'abord une

quantité considérable d'un sel jaune ; si ensuite on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et qu'on fasse bouillir le résidu avec de l'alcool, celui-ci dissout un sel incolore. Ces deux sels contiennent du cyanure méthylique. Cette décomposition rend la liqueur alcaline.

Le *sel jaune*, $\dot{M}\,\ddot{C}y + 3\,Fe\,\ddot{C}y + 4\,\dot{K}\,\ddot{C}y + 8\,\dot{H}$, cristallise en tables carrées, jaune pâle, d'une similitude frappante avec celles du sel de lessive de sang. Il est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool d'une densité de 0,845, perd de l'eau de cristallisation, et devient opaque par la chaleur. Il contient 13,5 pour cent d'eau. Par la distillation sèche, il se décompose en dégageant un gaz d'une odeur alliacée. Ce sel, dont la composition est exprimée par la formule ci-dessus, paraît être un sel double de 1 atome cyanure ferroso-méthylique avec 2 atomes de cyanure ferroso-potassique $(\dot{M}\,\ddot{C}y + Fe\,\ddot{C}y) + 2\,(Fe\,\ddot{C}y + 2\,\dot{K}\,\ddot{C}y)$.

Le *sel blanc* forme un dépôt cristallin par le refroidissement de l'alcool. Il ressemble beaucoup au sulfate méthylo-potassique, et ne contient point d'eau. Par la distillation sèche, il donne une vapeur d'une odeur d'éther et d'ail, se boursoufle, et laisse à la fin du bisulfate potassique incolore. Avec l'acide sulfurique concentré, il développe de l'acide cyanhydrique. D'après l'analyse de *Gregory*, il se compose de $Me\,\ddot{C}y + 2\,\dot{K}\,\ddot{S}^2 + (\dot{K}\,\ddot{S} + \dot{M}e\,\ddot{S})$: 3 atomes de sulfate méthylo-potassique décomposent 3 atomes de cyanure ferroso-potassique; de là résulte 1 atome de chacun des sels, et 2 atomes de potasse sont mis en liberté, en donnant à la liqueur une réaction alcaline.

Rhodanure méthylique, $Me\,C^2\,N^2\,S^2$. Il a été préparé et examiné par *Cahours*. On l'obtient en distillant parties égales de rhodanure potassique et de sulfate méthylo-potassique avec une très-petite quantité d'eau. La cornue doit être dix fois plus grande que l'exigerait la masse, si elle ne bouillait pas avec soubresaut. Le produit de la distillation est un liquide pesant, jaunâtre; on le déshydrate sur du chlorure calcique, et on le rectifie à part.

Le rhodanure méthylique est un liquide clair, incolore, d'une odeur suffocante, et d'un poids spécifique de 1,150 à + 16°. Il bout entre + 132° et 133°. Il communique son odeur à l'eau, qui cependant n'en dissout que très-peu. Mais il est soluble en toute

proportion dans l'alcool et dans l'éther. L'acide nitrique, médiocrement concentré, le dissout à chaud, et le dépose intact par le refroidissement. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone.....	4	32,858		
Hydrogène....	6	4,094	Méthyl.....	20,523
Nitrogène.....	2	19,143	Rhodan.....	79,477
Soufre.....	2	43,905		

Poids atomique : 914,48. Formule : $C^2H^6 + C^2N^2S^2$. La densité de sa vapeur fut trouvée, par *Cahours*, entre 2,549 et 2,57. D'après le calcul, elle est = 2,527, en admettant que 2 volumes = 1 équivalent de rhodan se combinent, sans condensation, avec 2 volumes de gaz méthyl, pour former 4 volumes de rhodanure méthylique.

Ce produit absorbe, à la lumière du jour, lentement le gaz chlore, et dépose de beaux cristaux de chlorure cyanique; il se forme, en outre, un composé huileux, pesant, jaune, qui se solidifie au contact de l'ammoniaque. L'hydrate potassique, dans l'alcool, le change, à chaud, en ammoniaque et en bisulfure méthylique; la potasse se trouve unie à de l'acide cyanique et à de l'acide carbonique. L'ammoniaque le change en un corps brun, humiforme, et en une petite quantité d'une matière cristallisable. Le bisulfure potassique, dans l'alcool, le décompose exactement en bisulfure méthylique et en rhodanure potassique.

Transformations des composés méthyliques par le chlore.

Éther méthylique et chlore. Un mélange de ces deux gaz est très-dangereux à manipuler, parce qu'il détonne souvent sans cause appréciable, et peut ainsi projeter avec force les éclats de l'appareil.

La première expérience à cet égard fut faite par *Malaguti*, qui, bien que l'appareil fût brisé, parvint à obtenir et à analyser l'un des produits qui prennent naissance. Plus tard, *Regnault* réussit à remplacer les équivalents d'hydrogène dans l'oxyde méthylique, à recueillir les produits, et à les étudier. Le véritable danger de ces expériences est dans l'échange des premiers équivalents d'hydro-

gène : ce qui vient après peut être sans inconvénient traité par plus de chlore.

Regnault opéra dans l'appareil qui a déjà été indiqué pour la transformation du chlorure éthylique par le gaz chlore. On remplit le ballon d'abord d'air sec, et on y fait arriver les gaz desséchés, de côtés opposés, par l'ouverture des tubes, de manière que ces gaz se mêlent bien à l'air avant leur contact. Il faut que le gaz éther méthylique soit en quelque excès, c'est-à-dire qu'on en fasse arriver un peu plus de 1 volume pour 2 volumes de gaz chlore. L'introduction des gaz doit être lente, en sorte que le ballon ne se remplisse à la fois que d'une petite quantité du mélange. L'opération se fait dans une chambre bien éclairée, mais ne recevant pas la lumière directe du soleil. Les gaz se mêlent d'abord sans se combiner, et ceci peut durer pendant une heure entière; mais bientôt on voit les parois intérieures du ballon se couvrir de gouttes huileuses, et la combinaison s'effectuer ensuite sans interruption, tant qu'on y fait arriver de gaz.

Le produit ainsi préparé s'amasse dans le flacon au-dessous du ballon; par la distillation, on le débarrasse de l'acide chlorhydrique et du gaz éther méthylique qu'il peut avoir absorbés.

C'est un liquide très-mobile, qui irrite les yeux et a une odeur suffocante, exactement comme le gaz acichloride carbonique. Il fume à l'air humide; cette fumée a une odeur acide, parce que l'humidité de l'air précipite un acide hydraté, cause de la vapeur visible. Le produit liquide a 1,315 poids spécifique, à +20°. Il bout à +102°, et distille sans altération. L'eau le dissout très-lentement, et prend une saveur acide; ce qui ne s'est pas dissous est resté intact. Il se compose de $C^2 H^4 Cl^2 O$, formule qui s'accorde bien avec l'analyse. Il y a donc là un équivalent d'hydrogène échangé contre 1 équivalent de chlore. La densité de la vapeur fut trouvée, par *Regnault*, = 4,047.

Il paraît assez évident qu'il y a eu plus de 1 atome d'éther méthylique employé à la formation de ce corps, qui renferme, par conséquent, le double ou le triple des atomes simples qu'indique la formule empirique. En admettant un nombre double = $C^4 H^8 Cl^4 O^2$, et une condensation du tout en 4 volumes, on a, pour la densité de la vapeur, 3,9713. On pourrait alors le représenter par $C^2H^6O^2 + C^2H^2Cl^2$, ou par $C^2H^6Cl^2 + C^2H^2O^2$, ou bien le considérer comme une combinaison d'oxychlorure des deux

radicaux $= (\dot{F}o + Fo\,Cl^2) + (\dot{M}e + Me\,Cl^2)$; mais, à l'époque où ces expériences furent faites, *Malaguti* n'avait pas encore introduit l'étude des produits de transformation avec l'eau, la potasse, l'alcool, etc., et on n'a pas examiné quels sont les acides en dissolution dans l'eau. En attendant ces recherches, toute théorie sur la composition du produit n'est qu'une hypothèse.

En conservant ce produit dans un flacon bien rempli de gaz chlore, soigneusement à l'abri de la lumière directe du soleil, qui l'enflammerait, il s'échange encore 1 équivalent d'hydrogène. A mesure que cet échange continue, le composé qui en résulte est, contrairement à ce qui a lieu ordinairement, d'autant plus volatil qu'il est plus chloré, et on peut le séparer par la distillation. Le composé riche en chlore passe à + 118°; ce qui passe ensuite est le produit qu'on cherche à obtenir. Il est liquide, et son odeur est comme celle du précédent, mais beaucoup plus faible. Son poids spécifique est 1,606 à + 20°, et son point d'ébullition à environ + 130°. Il se compose de $C^2 H^2 Cl^4 O$, formule qui s'accorde parfaitement avec l'analyse. Son atome est le triple des atomes simples constitutifs; c'est de l'acibichloride formique, déjà décrit dans le tome I.

En opérant à la lumière directe du soleil, on remplace jusqu'au dernier équivalent d'hydrogène par du chlore, et on obtient un corps dont *Regnault* exprime la composition par $C^2 Cl^6 O$. Il est tellement volatil, qu'on en perd beaucoup quand on essaye de le préparer dans un courant de gaz chlore. Il est liquide, d'une odeur extrêmement suffocante, d'un poids spécifique 1,594, et il bout à environ + 100°. Son atome est le double des atomes simples indiqués par *Regnault;* c'est de l'acitrichloride carbonique, déjà décrit dans le tome I. Si on le laisse encore quelques jours exposé, dans le gaz chlore, à la lumière du soleil, il finit par se changer en perchlorure carbonique $C\,Cl^2$; mais on n'a pas examiné si l'on obtient alors le gaz chlore mêlé de gaz acide carbonique ou d'oxygène.

Oxalate méthylique avec le gaz chlore. D'après les expériences de *Malaguti*, l'opération est très-lente à la lumière diffuse; il se produit d'abord une combinaison où tout l'hydrogène n'est pas remplacé. En la distillant, on peut la séparer du mélange encore

intact, et l'obtenir par des distillations fractionnées. Il faut que l'action du chlore dure plusieurs semaines, pour avoir une très-petite quantité de ce produit. Il résulte de 3 atomes d'oxalate méthylique, dont chaque atome a échangé 2 équivalents d'hydrogène contre 2 équivalents de chlore. Il se compose de 3 atomes d'acide oxalique anhydre et de 1 atome d'acibichloride formique $= 3\,\ddot{\mathrm{C}} + (\mathrm{C}^2\,\mathrm{H}^2\,\mathrm{O}^3 + 2\,\mathrm{C}^2\,\mathrm{H}^2\,\mathrm{Cl}^3)$.

A la lumière directe du soleil, l'opération marche, selon *Cahours*, très-rapidement; il se forme d'abord le corps précédent, puis celui-ci se détruit entièrement en laissant un produit tout à fait exempt d'hydrogène. Ce produit présente l'aspect de paillettes nacrées, blanches, sublimables en partie, et développant en même temps du gaz acichloride carbonique. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	8	14,800
Chlore.....	12	65,499
Oxygène.....	8	19,701

Poids atomique : 2030,22. Formule : $(\ddot{\mathrm{C}} + 3\,\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3) + 2\,\ddot{\mathrm{C}}$, représentant 1 atome d'acitrichloride carbonique et 2 atomes d'acide oxalique anhydre.

Transformations. Par l'*hydrate potassique* dans l'eau, ce corps se décompose très-rapidement en 4 atomes de carbonate, 2 atomes d'oxalate, et 6 atomes de chlorure potassiques.

Par le *gaz ammoniac*, il se change en 6 équivalents de sel ammoniac et 8 atomes de carbamide. En l'introduisant petit à petit dans de l'*alcool de vin*, il dégage avec violence du gaz acichloride carbonique, tandis qu'il reste du carbonate et de l'oxalate éthyliques qu'on peut séparer l'un de l'autre par la distillation; le premier s'en va jusqu'à + 96°, après quoi passe un mélange des deux; enfin, à + 188° l'oxalate éthylique passe seul.

L'*alcool de bois* et l'*alcool d'amyl* lui font éprouver une transformation semblable.

Formiate méthylique avec chlore à la lumière directe du soleil. Cette réaction a été étudiée par *Cahours*. Elle est très-lente; 20 à

24 grammes de matières exigent 14 jours de temps pour l'échange de tout l'hydrogène. Le liquide obtenu est jaune, à cause du chlore qu'il tient en dissolution, et qu'on élimine de la manière ordinaire; après quoi il est incolore. Cependant c'est un mélange de plusieurs produits; une partie distille entre + 175° et 190°, et le dernier produit ne s'en va qu'à + 250°. Le liquide plus volatil, purifié par des distillations fractionnées, a les propriétés suivantes :

Il est incolore, très-mobile, d'une odeur pénétrante et suffocante à chaud; son poids spécifique est 1,724 à + 12°, et il bout entre + 180° et 185°. Conduit à travers un tube chauffé de + 320° à 350°, il se change, sans produits secondaires, en gaz acichloride carbonique. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	2	12,148
Chlore.	4	71,681
Oxygène.	2	16,171

C'est donc une modification isomère du gaz acichloride carbonique, $\ddot{C} + C\,Cl^2$. Le carbone s'est uni au maximum de chlore et d'oxygène. Il est à l'acichloride gazeux tout à fait ce qu'est l'acibichloride oxalique peu volatil au composé plus volatil et fumant. Toutes ses réactions sont celles de l'acichloride.

L'hydrate potassique, dans l'eau, l'attaque peu. On n'a pas essayé la solution alcoolique de potasse. Avec l'alcool de vin, il forme l'acichlorido-carbonate éthylique, et avec l'alcool de bois, la combinaison méthylique correspondante. Ces produits sont précipitables par l'eau. L'ammoniaque caustique l'attaque avec production de chaleur, et le change en sel ammoniac et en trichloroxamide qui se dépose en lamelles cristallines. 2 atomes $\ddot{C} + C\,Cl^2$ perdent 1 équivalent de chlore, qui forme, avec 2 équivalents d'ammoniaque, 1 équivalent de sel ammoniac et 1 équivalent d'amide. De là résulte 1 atome $N\,H^2\,\ddot{C} + C\,Cl^3$. Il existe encore 2 atomes d'oxygène, qui probablement ont produit, avec une autre portion d'acichloride carbonique, une combinaison soluble dans l'ammoniaque, ce qui est encore à examiner.

Le composé moins volatil, d'où le précédent a été séparé par la distillation, n'a pas été étudié.

Acétate méthylique avec chlore. Cette réaction donne, selon les expériences de *Malaguti*, puis celles de *Cloëtz*, exactement les mêmes produits que le formiate éthylique, avec lequel l'acétate méthylique est isomère. Cette circonstance aurait dû tout d'abord nous édifier sur la valeur de la théorie des types.

Le *benzoate méthylique* est, suivant *Malaguti*, détruit par le *chlore*, en laissant du biacichloride benzoïque.

Le *sulfure méthylique* s'unit, selon *Regnault*, avec tant de violence au *chlore*, qu'il faut refroidir la masse pour en prévenir la destruction. Le nouveau produit tombe au fond du sulfure méthylique, qui finit par s'y transformer entièrement. C'est un liquide épais, puant, distillable sans altération. Il résulte de ce que $C^2 H^6 S$ s'est changé en $C^2 S Cl^6$, c'est-à-dire en une combinaison de 1 atome de chloride sulfurique et de 1 atome de chlorure oxalique $= S Cl + C Cl^2$.

Le *bisulfure méthylique* se combine, d'après *Cahours*, avidement avec le *chlore*, en donnant naissance à un corps jaune succin, cristallisé en tables rhomboïdales, brillantes, qui se résolvent, par une plus grande quantité de chlore, en un liquide rouge rubis. Aucun de ces produits n'a été étudié. Le résultat final est : $2 S Cl + C Cl^2$.

Le *sulfocarbonate méthylique* et le *brome* réagissent, selon *Cahours*, violemment l'un sur l'autre. Il se produit d'abord un corps jaune orangé, cristallisable, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et qui se dissout à peine dans l'éther, où il se dépose, par le refroidissement, en aiguilles fines d'un jaune orangé. On ne l'a pas analysé.

Le chlore se substitue aussi à l'hydrogène dans le sulfocarbonate méthylique.

L'*oxysulfocarbonate méthylique* subissant, à la lumière diffuse, l'action du *chlore*, se change, suivant *Cahours*, en un produit jaune cristallin; si l'action a lieu à lumière directe du soleil, le produit est jaune, liquide, et dépose à la fin des aiguilles cristallines.

4. COMBINAISONS DE L'ŒNYL.

Par la distillation sèche d'un acétate anhydre, on obtient, comme nous le verrons plus bas, un alcool particulier, l'*alcool d'œnyl*, vulgairement connu sous le nom d'*acétone* ou d'*esprit de vinaigre*. Il se compose de $C^6 H^{12} O^2$. Il renferme donc 2 atomes de carbone de plus que l'alcool de vin. Cette espèce d'alcool imite jusqu'à un certain degré l'alcool de vin et l'esprit de bois. Les acides le catalysent tout à fait de la même manière que ceux-ci; 1 atome d'alcool œnylique $C^6 H^{12} O^2$ perd 1 atome d'eau, et il se forme un corps éthéré composé de $C^6 H^{10} + O$; mais la catalyse s'arrête difficilement à ce point : 2 atomes d'oxygène se séparent avec 4 atomes d'hydrogène, et il reste $C^6 H^8$. Comme cette décomposition s'opère avec la plus grande facilité, il faut suivre des détours particuliers pour l'arrêter au premier degré, et obtenir l'oxyde éthériforme $C^6 H^{10} O$.

Ces produits de la catalyse peuvent être considérés comme découverts par *Kane*. D'autres chimistes, il est vrai, les avaient déjà observés avant lui, mais ils n'en avaient pas déterminé la nature. *Kane* a publié sur ces produits un travail étendu. Je vais communiquer les résultats qu'il a obtenus. Il a établi pour les combinaisons nouvelles qu'il a décrites une nomenclature que je vais indiquer ici, sans toutefois l'adopter. Il a pris pour racine le mot *mésite*, par lequel *Reichenbach* a désigné un produit de la distillation sèche du bois, qu'il avait pris d'abord pour de l'alcool d'œnyl. De là le nom d'*alcool mésitique* donné à cet alcool. Le radical de l'oxyde éthéré a reçu le nom de *mésityle*, et le dernier produit de la catalyse $C^6 H^8$, celui de *mésitylène*. Que la dérivation soit plus ou moins admissible, c'est ce qui peut être indifférent, pourvu qu'un nom soit court, et d'un usage facile pour désigner des combinaisons; ici cette condition n'est pas remplie. De même que *Dumas* a déduit le nom de l'éther de l'esprit de bois du mot μέθυ, vin, de même je propose d'emprunter le nom de l'éther de l'esprit acétique à un autre nom grec du vin, savoir, de οἶνος, et de nommer le radical *œnyl*, et l'éther *oxyde d'œnyl* ou *oxyde œnylique*. Pour plus d'uniformité dans les dénominations de produits analogues, nous donnerons le nom

d'*œnole* au mésitylène de *Kane*, qui est à l'oxyde d'œnyl ce que l'huile de vin ou l'éthérole est à l'oxyde d'éthyle.

Ces expériences n'ont pas encore été répétées par d'autres chimistes. Dans l'état actuel, il est encore incertain s'il existe réellement un oxyde œnylique jouant le rôle de base. Sans doute *Kane* a obtenu des combinaisons d'oxyde œnylique avec des acides inorganiques, mais ces combinaisons sont acides, et ressemblent plutôt à des acides copulés. On n'a pas encore essayé de trouver une méthode pour préparer les combinaisons neutres de l'oxyde œnylique avec les acides. On n'a pas cherché à les produire, par exemple, en dissolvant les acides dans l'alcool d'œnyl et saturant la solution à chaud par le gaz acide chlorhydrique, destiné à catalyser l'alcool d'œnyl. *Kane* fit ses expériences en 1837, c'est-à-dire à une époque où l'on n'avait pas encore bien développé la théorie des éthers, et où l'on ne connaissait pas encore tous les moyens de varier les recherches à cet égard. Il y a donc là une riche moisson de découvertes à faire.

L'œnyl se combine avec les corps halogènes pour former de véritables éthers; mais lorsqu'on décompose ceux-ci par la potasse, l'œnyl échange le corps halogène contre de l'oxygène, en donnant naissance à un oxyde œnylique indifférent, l'éther œnylique; celui-ci se sépare sans passer à l'état d'alcool d'œnyl par l'absorption de 1 atome d'eau, et en cela il diffère particulièrement des éthers précédemment décrits.

Oxyde œnylique (oxyde de mésityle, hydrate de mésitylène). Lorsqu'on traite l'alcool d'œnyl par l'acide sulfurique, l'oxyde d'œnyle se produit, mais en quantité tellement petite et dans un état tellement impur, que ce moyen ne peut être employé pour le préparer avec avantage. La meilleure méthode connue jusqu'ici pour préparer cet éther consiste à produire du chlorure œnylique en catalysant l'alcool d'œnyl par l'acide chlorhydrique, et à séparer ensuite, de ce chlorure, de l'oxyde œnylique au moyen d'un alcali. Voici les détails de cette méthode : On dirige un courant de gaz acide chlorhydrique dans de l'esprit acétique pur et anhydre : le gaz est absorbé avec beaucoup de violence, et il en faut une quantité tellement grande pour catalyser complétement quelques onces d'alcool d'œnyl, que l'opération peut durer plusieurs jours. On obtient alors une liqueur épaisse, brun foncé, qui fume, et donne une odeur d'acide chlorhydrique. Cette li-

queur est du chlorure d'œnyle très-impur. On enlève la majeure partie de l'acide chlorhydrique par de l'eau froide, ce qui doit se faire aussi rapidement que possible; on dissout ensuite le chlorure dans l'alcool, on chauffe doucement la liqueur, puis l'on y ajoute une solution d'hydrate potassique dans l'alcool, jusqu'à ce que la liqueur réagisse à la manière des alcalis. Il se forme du chlorure potassique d'une part, et de l'oxyde d'ényle d'autre part. On ajoute 6 à 8 volumes d'eau, qui précipite l'oxyde d'œnyl, tandis que les substances étrangères, combinées avec la potasse, restent dans la liqueur. On débarrasse l'oxyde énylique précipité de la liqueur alcoolique adhérente par des lavages à l'eau, et après l'avoir desséché sur du chlorure calcique, on le distille. Il passe d'abord une petite quantité d'alcool d'ényl, qu'on recueille séparément; dès que le point d'ébullition a atteint + 120°, on change de récipient, et on continue la distillation aussi longtemps que le point d'ébullition ne change pas; aussitôt que ce point s'élève, on interrompt l'opération, parce qu'il reste dans la cornue une portion de l'œnole moins volatil, produit par l'action de l'eau sur le chlorure œnylique.

Préparé de cette manière, l'oxyde œnylique a les propriétés suivantes : il est liquide, clair, incolore, d'une odeur aromatique rappelant celle de l'huile de menthe poivrée. A + 120°, il entre en ébullition et distille sans changement. Il brûle avec une flamme lumineuse. Il est soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'eau. Ses autres propriétés sont encore inconnues. Il est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	73,513
Hydrogène.....	10	10,177
Oxygène.....	1	16,310

Poids atomique : 613,12. Formule : $C^6 H^{10} O = \dot{O}e$. Il renferme 2 atomes de carbone de plus que l'oxyde éthylique indifférent, et il est isomère avec l'oxyde glycérique (voir tome V), auquel il ne ressemble nullement par ses propriétés.

L'oxyde œnylique se combine avec les acides; mais il paraît être dépourvu de la propriété de les neutraliser, et il n'altère pas leur capacité de saturation. Ces combinaisons se mêlent avec les bases, sans qu'un excès de base expulse l'oxyde œnylique, et elles

forment ainsi des sels très-différents de ceux que donne l'acide libre, de sorte qu'elles ressemblent sous ce rapport à la combinaison que l'oxyde éthylique forme avec l'acide phosphorique.

Oxyde œnylique et acide sulfurique. Lorsque l'acide sulfurique catalyse l'alcool d'œnyl, il se forme, à la vérité, de l'oxyde œnylique, mais celui-ci produit avec l'acide sulfurique un corps acide qui n'abandonne plus l'oxyde d'œnyl sans le catalyser ultérieurement, et c'est cette circonstance qui fait qu'on ne peut employer l'acide sulfurique pour préparer l'oxyde œnylique libre. Suivant la quantité d'acide sulfurique employée, on obtient l'acide combiné en deux proportions différentes avec l'oxyde œnylique : l'une de ces combinaisons se compose de 1 atome d'oxyde œnylique et de 1 atome d'acide sulfurique, et neutralise 1 atome de base ; et l'autre, composée de 1 atome d'oxyde œnylique et de 2 atomes d'acide sulfurique, neutralise 2 atomes de bases ; ce qui fournit deux séries de sels analogues qui, dans la composition, ne diffèrent que par la proportion inégale de l'oxyde inorganique. Nous donnerons à la première combinaison le nom d'*acide œnylosulfurique*, et à l'autre le nom d'*acide œnylobisulfurique*. *Kane* appelle la première *sulfomethyc-acid*, et la seconde *persulfomethylic-acid*.

Pour préparer l'acide œnylosulfurique, on mêle peu à peu l'esprit acétique avec la moitié de son volume d'acide sulfurique concentré, en agitant avec soin l'acide après chaque addition, de manière à produire un mélange intime ; on étend la liqueur avec de l'eau ; puis on la sature, d'après le procédé ordinaire, par le carbonate calcique, barytique ou plombique. Pour obtenir l'autre acide, il faut employer deux fois autant d'acide sulfurique concentré que d'alcool d'œnyl ; encore est-il toujours à craindre que l'acide œnylobisulfurique ne renferme de l'acide œnylosulfurique, qui paraît résulter d'affinités plus fortes et se former de préférence. En décomposant exactement les sels barytiques dissous par l'acide sulfurique, on obtient les acides à l'état de dissolution ; mais, isolés des bases, ils ne paraissent pas avoir beaucoup de stabilité. *Kane* n'a pas essayé de les concentrer dans le vide sur l'acide sulfurique, il a cherché à produire cet effet par la chaleur ; mais alors on remarque tout de suite l'odeur de l'oxyde œnylique, l'acide sulfurique devient libre, et si l'on continue l'évaporation, la liqueur noircit.

L'*œnylosulfate calcique*, $\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{O}e$, est l'unique sel de cet acide

qui ait été examiné jusqu'ici. Il est très-soluble dans l'eau, et, lorsqu'on laisse refroidir une solution très-concentrée à chaud, il se prend en une masse de cristaux déliés, qui contiennent 7,2 pour cent ou 1 atome d'eau, qu'on peut éliminer à l'aide de la chaleur. Lorsqu'on arrose le sel sec d'acide nitrique, il se décompose avec explosion. Il est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	30,755
Hydrogène.....	10	4,258
Oxygène.....	1	6,823
Sulfate calcique...	1	38,164

L'atome, $= \dot{C}a\,\dddot{S} + C^6\,H^{10}\,O$, pèse 1465,52.

L'*œnylobisulfate calcique*, $2\,\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{O}e$, forme une masse déliquescente, grenue, dans laquelle on peut distinguer de petits cristaux. Il contient pareillement 1 atome d'eau que la chaleur expulse. Composition :

	Atomes.	Centièmes.
Sulfate calcique....	2	73,549
Carbone.....	6	19,445
Hydrogène.....	10	2,692
Oxygène.....	1	4,314

L'atome, $= 2\,\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{O}e$, pèse 2317,92.

Le *sel barytique*, $2\,\dot{B}a\,\dddot{S} + \dot{O}e$, cristallise en petites écailles d'un éclat nacré. Il a donné 78,4 pour cent de sulfate barytique; en supposant que le sel renferme 3,3 pour cent ou 1 atome d'eau, cette quantité n'aurait dû s'élever qu'à 80 pour cent. Par conséquent, il est probable qu'il contenait une certaine quantité de sel barytique de l'acide précédent.

On n'a pas examiné d'autres sels de ces acides. Les trois sels qui viennent d'être décrits possèdent la propriété de prendre feu lorsqu'on les chauffe, et de brûler avec flamme, en laissant un sel terreux neutre.

Oxyde d'œnylique et acides du phosphore. Kane croit avoir produit des œnylophosphates et des hypoénylophosphites; mais la

nature de ces sels ne paraît pas avoir été examinée avec une exactitude suffisante.

L'*œnylophosphate sodique* s'obtient, dit-on, en dissolvant de l'acide phosphorique vitrifié dans l'alcool œnylique. La dissolution s'opère avec un grand dégagement de chaleur. Lorsqu'on sature ensuite la liqueur par la soude, il se forme en petite quantité un sel que *Kane* prend pour de l'œnylophosphate sodique, mais sans indiquer sous quel rapport il diffère du phosphate sodique qui se forme en même temps. Il cristallise en belles tables rhomboïdales, s'effleurit à l'air sans se déliter, et fond par la chaleur dans son eau de cristallisation, dont il perd ensuite 22,2 pour cent, en laissant un sel sec et blanc, qui fournit 48,8 pour cent de phosphate sodique par la calcination.

Acide hypoénylophosphoreux. Lorsqu'on distille de l'esprit acétique avec de l'iode et du phosphore, comme dans la préparation de l'iodure éthylique au moyen de l'esprit-de-vin, il se développe une grande quantité d'acide iodhydrique, et il passe dans le récipient un iodure énylique impur, qui n'est pas moins difficile à purifier que le chlorure produit par l'acide chlorhydrique; mais si l'acide a été employé en excès, il reste dans la cornue une liqueur épaisse, incolore, qui, par le refroidissement, se prend en une masse asbestiforme composée de longues aiguilles cristallines, et au-dessous de laquelle se trouve, en écailles cristallines d'un éclat d'or, une substance dont il sera question plus loin. Les cristaux aiguillés sont l'acide nouveau, probablement à l'état hydraté. Il n'a pas été fait d'expériences sur cet acide à l'état isolé.

Hypoénylophosphite barytique. Lorsqu'on traite la masse par l'eau, l'acide se dissout et le corps jaune reste; on le sépare par la filtration. La dissolution est claire et incolore. On y ajoute peu à peu de la baryte, et quand l'acide approche de la saturation, il se précipite une partie du sel formé. Après la saturation complète, il reste encore une grande quantité de sel dans la liqueur. C'est pourquoi on la réduit par l'évaporation à un très-petit volume, et on la mêle avec de l'alcool bouillant, un peu aqueux; le nouveau sel reste non dissous, tandis qu'il se dissout de l'iodure potassique provenant de l'acide iodhydrique retenu par la liqueur dans la cornue. Pour débarrasser le sel de la dernière trace de cet iodure, on le lave encore une ou deux fois avec de l'alcool bouillant. On reconnaît qu'il est pur, s'il n'est plus bruni par l'acide nitrique.

Le sel barytique obtenu est une poudre cristalline, semblable à l'amidon, et parfaitement neutre. Soumis à l'action de la chaleur, il prend feu et brûle avec une flamme phosphorescente, après l'extinction de laquelle le résidu est noir; mais celui-ci blanchit par la calcination. Le sel est soluble dans l'eau; mais la dissolution s'opère avec une telle lenteur, qu'on le dirait insoluble. L'acide nitrique l'oxyde avec beaucoup de violence. C'est en l'oxydant par cet acide qu'on a déterminé sa composition; il a donné 74,5 à 75,27 pour cent de phosphate acide de baryte, qui, dissous par l'acide nitrique, puis précipité par l'acide sulfurique, a fourni 43,8 à 44 pour cent de sulfate barytique. L'analyse par la combustion a fourni de 19,5 à 20,4 de carbone, et 3,65 à 4 pour cent d'hydrogène. D'après cela, et sans avoir déterminé en particulier la quantité du phosphore, *Kane* a calculé la formule $\dot{B}a\,\dot{P} + C^6H^{10}\dot{O} + \dot{H}$. On ne sait pas encore bien la composition de ce sel. Peut-être est-ce un mélange d'énylophosphite et d'énylohypophosphite, tous deux également peu solubles.

Chlorure platinoso-œnylique, $Pt\,\ddot{C}l + \dot{O}e$. Il a été découvert et étudié par *Zeise*. On l'obtient en dissolvant du chlorure platinique dans une petite quantité d'alcool œnylique anhydre, et laissant la liqueur, pendant 24 heures, dans un flacon bien bouché : il se dépose en cristaux petits et irréguliers. Au reste, voici la méthode de préparation détaillée qu'indique *Zeise :*

On dissout 1 partie de chlorure platinique dans $2\frac{1}{2}$ parties d'alcool d'œnyl, et on distille la solution; il passe de l'eau et un liquide éthéré, qui n'a pas été examiné. Il reste dans la cornue une matière brune, acide, goudronneuse, qu'on pétrit avec de nouvelles portions d'eau jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus en jaune brun. L'eau décantée ne tarde pas à se troubler de bas en haut, et dépose, au bout de $1\frac{1}{2}$ heure, de petits cristaux jaunes de chlorure platinoso-énylique. On évapore l'eau mère dans le vide à côté d'acide sulfurique pour absorber l'eau, et à côté de fragments de chaux pour s'emparer de l'acide chlorhydrique. Il reste une masse goudronneuse qui, traitée de nouveau par l'eau, donne encore des cristaux, mais plus bruns. On les dissout dans le liquide acide de la distillation, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse, et on traite le résidu encore par l'eau, qui donne de nouveau des cristaux, mais plus purs qu'auparavant. En les dissolvant

alors dans l'alcool d'œnyl, et concentrant la solution par la distillation, on obtient des cristaux presque entièrement purs. Le chlorure platinoso-énylique est jaune de soufre, et presque inodore; ses cristaux sont petits. A + 100°, il ne perd rien de son poids dans le vide. Il brûle avec une flamme verdâtre, et laisse du platine d'un blanc argentin. Il noircit par la distillation sèche, sans gonfler, et donne des vapeurs éthériformes, ayant à la fin une odeur d'acide chlorhydrique, et condensables, au moins en partie, en un liquide oléagineux. Il reste, dans la cornue, une poudre noire contenant du charbon et du platine, susceptible de s'enflammer, et brûlant, comme l'amadou, en laissant du platine d'un blanc argentin. Les cristaux jaunes sont peu ou point solubles dans l'eau froide. Ils s'altèrent dans l'eau bouillante, en brunissant et devenant visqueux; l'eau prend une teinte jaune, et finit par déposer une substance brune, floconneuse. L'alcool en dissout peu à froid, et un peu plus à chaud; par le refroidissement, il dépose une poudre jaune, cristalline. L'acide chlorhydrique en dissout un peu par l'ébullition, et le sel contenu dans la liqueur n'est pas décomposé par suite de l'ébullition. L'hydrate potassique dissout les cristaux; la solution est brune. Les solutions de chlorure potassique et de chlorure sodique les dissolvent aussi à la température de l'ébullition, sans qu'il y ait décomposition.

Le chlorure platinoso-énylique a, par sa formation, beaucoup d'analogie avec le chlorure platinoso-élaylique; mais il s'en distingue par sa composition; il contient un oxyde (oxyde œnylique), tandis que le dernier ne contient qu'un radical (élayl).

La matière acide qu'on obtient par l'évaporation dans le vide, et d'où l'on extrait par l'eau un chlorure platinoso-énylique impur, donne par la distillation sèche, avec une vive effervescence, un liquide oléagineux coloré, qui, au bout de $\frac{1}{2}$ à 1 heure, dépose un corps floconneux, noir de charbon, tandis que la liqueur s'éclaircit. Le corps noir, séparé et enflammé, brûle avec explosion. On ne l'a pas encore analysé. En attendant, *Zeise* lui donne le nom de *pyracechlorplatine*. Serait-ce de l'oxyde platinoso-énylique?

La matière résineuse qui reste après la distillation de l'alcool œnylique avec le chlorure platinique, et qui a été épuisée par l'eau jusqu'à refus de solution, c'est ce que *Zeise* appelle *résine de platine*. On en obtient une grande quantité. Elle est brun foncé,

friable à froid, à cassure vitreuse, et se ramollit par la chaleur, de manière à pouvoir être pétrie comme de la cire, et même étirée en fils; elle brûle, comme une résine, avec une flamme éclairante, verdâtre sur les bords, et donnant un résidu de platine. Par la distillation sèche elle se gonfle, et donne des produits en grande partie condensables. Le résidu est un carbone de platine difficile à incinérer. La résine de platine se dissout complétement dans une solution de potasse ou de soude. L'alcool d'œnyl en dissout la plus grande partie; l'alcool de vin et l'éther n'en dissolvent qu'une partie. En traitant la partie non dissoute, préalablement épuisée par l'alcool de vin et l'éther, par de l'acétone, on parvient à la dissoudre. Cette solution, traitée par l'éther, donne un précipité brun foncé, que *Zeise* appelle *chloracéplatine*. Ce corps n'est soluble que dans l'alcool d'œnyl et dans l'hydrate potassique.

L'extrait alcoolique et l'extrait éthéré de la résine de platine paraissent contenir des corps particuliers.

La circonstance singulière de la dissolution du platine, par exemple, dans la potasse, mériterait des recherches approfondies.

L'*œnyl*, d'après les raisons développées pour les autres radicaux, doit être considéré comme un radical composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	87,839
Hydrogène.....	10	12,161

Poids atomique : 513,12. Formule : $C^6 H^{10} = Oe$. Il est isomère avec l'allyl, radical de l'huile essentielle d'ail.

Chlorure énylique, Oe Cl (chlorure de mésityle). Préparé de la manière qui vient d'être indiquée, il forme une liqueur brune, oléagineuse, qui, après avoir été lavée avec de l'eau, et digérée à une douce chaleur avec de l'oxyde plombique, est parfaitement neutre, et peut être obtenue à l'état anhydre par le chlorure calcique. Mais on ne peut la débarrasser des matières étrangères par la distillation, parce que cette opération la décompose en grande partie, et la transforme en acide chlorhydrique et en œnole. La même décomposition se fait peu à peu lorsqu'on conserve le chlorure œnylique à l'état sec ou sous l'eau. Pour qu'il se conserve, il paraît nécessaire qu'il soit entouré d'une liqueur contenant de l'acide

chlorhydrique, de même que le suroxyde d'hydrogène est conservé dans les acides. C'est aussi pour cette raison que la décomposition s'opère rapidement, jusqu'à ce que la liqueur ait atteint un certain degré d'acidité. Voici la manière dont *Kane* s'y est pris pour l'obtenir pur : On verse l'esprit acétique dans un vase entouré d'eau à 0°, et l'on ajoute peu à peu du perchlorure de phosphore, $P\,Cl^5$; si l'alcool d'œnyl n'est pas complétement anhydre, il se produit une réaction violente, il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique aux dépens de l'eau; l'acide chlorhydrique catalyse l'alcool d'œnyl, et produit du chlorure d'œnyl, tandis que l'acide phosphorique s'empare de l'eau. Quand la réaction est terminée, on ajoute encore une petite quantité de perchlorure, puis quelques gouttes d'eau, ce qui détermine une nouvelle réaction; et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait employé deux fois autant de perchlorure que d'alcool d'œnyl. On laisse de nouveau refroidir complétement le mélange, puis on y ajoute 3 à 4 volumes d'eau. Par ce moyen, le chlorure œnylique se précipite sous la forme d'une liqueur lourde, faiblement jaunâtre, oléagineuse, qu'on soumet à un prompt lavage à l'eau, et qu'on dessèche ensuite sur du chlorure calcique, qui ne s'y dissout pas. Dans cet état, le chlorure œnylique est aussi pur qu'on peut l'obtenir, puisque la distillation ne peut le purifier davantage. *Kane* n'a pas indiqué ses propriétés. Il l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	47,127
Hydrogène.....	10	6,524
Chlore.....	2	46,349

Poids atomique : 956,40. Formule : $C^6\,H^{10}\,Cl^2$.

Le chlorure œnylique a été produit pour la première fois par *Chenevix*, qui, toutefois, ne l'a pas étudié de plus près.

Iodure œnylique (iodure de mésityle), Oe I. On l'obtient en versant sur de l'iode, dans un tube scellé par un bout, 2 parties en volume d'esprit acétique, et en ajoutant un morceau de phosphore assez grand. La masse s'échauffe doucement, et dès que toute réaction a cessé, on agite le liquide avec de l'eau. Celle-ci sépare l'iodure sous la forme d'un liquide incolore, oléagineux, dont les

autres propriétés n'ont pas été étudiées. Cette combinaison aussi n'a pas beaucoup de stabilité ; elle se décompose en iode, acide iodhydrique, œnole et charbon. Mais l'action décomposante de l'air sur l'acide iodhydrique pourrait aussi avoir part à ce phénomène.

Kane croit avoir produit un *sulfure œnylique* en distillant une solution de chlorure œnylique dans l'alcool avec du sulfhydrate potassique, ce qui lui a fourni un produit jaune, léger, formé d'un mélange d'oxyde œnylique, de chlorure œnylique et d'un corps doué d'une mauvaise odeur, qui a déposé ensuite du soufre. — Quelque probable que soit l'existence d'un sulfure œnylique, pour le préparer on ne devrait cependant employer que du monosulfure de potassium, K S, et dissoudre le chlorure œnylique dans l'eau et non dans l'alcool, sans quoi il pourrait se former du sulfure éthylique.

Transformations de l'oxyde œnylique. J'ai fait voir plus haut que l'acide sulfurique catalyse très-facilement l'alcool d'œnyl, en le décomposant en 2 atomes d'eau et 1 atome d'œnole, C^6H^8. Il catalyse de même aussi l'oxyde œnylique, en le transformant en 1 atome d'eau et 1 atome d'œnole, qui, dans cette série de composés, représente l'éthérol.

L'*œnole* (mésitylène de *Kane*) s'obtient en mêlant de l'esprit acétique avec de l'acide sulfurique, et en distillant le mélange. Celui-ci s'échauffe beaucoup, si l'alcool d'œnyl est anhydre ; la masse devient brune, et exhale l'odeur de l'acide sulfureux. Outre l'œnole, il se forme de l'oxyde œnylique qui se combine avec l'acide, et une matière analogue à la cire, qui n'a pas encore été examinée de plus près : ces corps peuvent être séparés par l'eau. Mais il n'est pas facile de séparer l'œnole ainsi préparé d'avec les substances qui s'y trouvent mélangées. C'est pourquoi le mieux, c'est de mêler 2 volumes d'alcool d'œnyl avec 1 volume d'acide sulfurique concentré, et de distiller le mélange à une température très-bien ménagée, parce qu'autrement la masse écume et sort de la cornue. Quand la majeure partie a passé, on trouve dans le récipient une liqueur aqueuse saturée d'acide sulfureux, sur laquelle nage une huile jaune, dont le volume est environ le $\frac{1}{4}$ de celui de l'esprit acétique employé. Cette huile est l'œnole. *Chenevix* l'avait également produite lors de ses recherches sur l'esprit acétique, mais sans l'examiner ultérieurement.

Après avoir séparé l'œnole de l'eau, on le débarrasse de l'acide sulfureux en le lavant d'abord avec de l'eau contenant de la potasse, ensuite avec de l'eau pure; puis on le chauffe au bain-marie aussi longtemps qu'il s'en dégage encore de l'eau ou de l'esprit acétique; enfin on le distille au bain de sable, jusqu'à ce que le point d'ébullition dépasse + 136°. A la fin, il reste dans la cornue la substance analogue à la cire. Le produit de la distillation est encore desséché ensuite pendant 24 heures au moyen du chlorure calcique, puis décanté et rectifié; alors il est pur.

L'œnole est incolore; il a une odeur particulière, caractéristique, alliacée; il est plus léger que l'eau, bout à + 135°,6, est inflammable, et brûle avec une flamme claire, mais fuligineuse. Les alcalis n'y exercent pas d'action. L'acide nitrique le transforme en un corps nouveau qui sera décrit plus loin, et le chlore lui enlève de l'hydrogène, et le transforme en un chlorure d'un radical moins hydrogéné. Il est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	90,029
Hydrogène.....	8	9,971

Poids atomique : 500,64. Formule : $C^6 H^8$.

Transformations de l'œnole. a. *Par le gaz chlore.* Le gaz chlore, conduit à travers de l'œnole, est absorbé avec dégagement de chaleur et formation d'acide chlorhydrique; à la fin, il se forme sur les bords des cristaux, et quand la réaction du chlore est terminée, on trouve un tissu d'aiguilles cristallines qui enveloppent une petite quantité d'œnole, et la protégent contre l'action ultérieure du gaz. La nouvelle combinaison est dissoute jusqu'à saturation dans l'éther bouillant, qui retient l'œnole, et dépose la combinaison en cristaux par le refroidissement. Pour séparer les dernières traces, il est nécessaire de répéter cette cristallisation plusieurs fois. *Kane* prescrit d'opérer chaque fois la dessiccation par la pression entre des feuilles de papier joseph, et non par l'exposition à l'air. Ces cristaux sont des prismes incolores, à quatre pans, très-semblables à ceux du bisulfate quinique. Ils peuvent être sublimés sans altération, mais ils exigent pour cela une température très-élevée. Ils sont insolubles dans l'eau. Ils ne sont pas altérés par les alcalis, on peut les sublimer dans le gaz

ammoniac. Ils ne subissent pas même de décomposition par l'hydrate potassique dissous dans l'alcool. Ils contiennent :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	48,389
Hydrogène.....	6	4,020
Chlore.....	2	47,591

Poids atomique : 931,44. Formule : $C^6 H^6 Cl^2$.

Sa formation est facile à expliquer. Le chlore enlève 2 atomes d'hydrogène au $C^6 H^6$, et 2 atomes de chlore entrent en combinaison avec le $C^6 H^6$, qui reste. *Kane* désigne ce radical sous le nom de *ptéléyle*, de πτελέη, orme, attendu que dans l'humine, que *Thomson* appelle *ulmine*, parce qu'il regarde l'apothème d'extrait de l'écorce d'orme comme identique avec l'humine, l'oxygène se trouve combiné avec le même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène. Voilà pourquoi la combinaison avec le chlore a reçu le nom de *chlorure ptéléylique*.

Kane prend pour de l'*iodure ptéléylique*, $C^6 H^6 + I$, les écailles jaunes et brillantes qui se forment lorsqu'on distille l'esprit acétique avec de l'iode et du phosphore, et qui restent lorsqu'on dissout, au moyen de l'eau, l'acide contenant du phosphore dans la cornue. Après le lavage, ce corps forme une poudre jaune. A une température voisine de l'incandescence, il se sublime en écailles d'un éclat d'or. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther, où il cristallise en écailles d'un éclat d'or qui perdent leur éclat par la dessiccation. Conduit à l'état de vapeur à travers un tube de verre incandescent, il se décompose; il se dépose du charbon sur la paroi interne du tube, et il se dégage de l'iode et une petite quantité d'acide iodhydrique. Cette propriété ne paraît pas se concilier avec la composition présumée.

b. Action de l'*acide nitrique*. Selon *Kane*, l'œnole traité par l'acide nitrique prend 2 atomes d'oxygène, pour se changer en un oxyde œnylique.

Lorsque, en continuant l'ébullition, on s'aperçoit que l'acide nitrique ne développe plus de gaz oxyde nitrique avec l'œnole, on le décante, on lave bien le résidu avec de l'eau, puis on le dessèche par le contact du chlorure calcique. La substance préparée de cette manière a les propriétés suivantes : C'est un liquide jaune,

rouge, lourd, épais et peu coulant, d'une odeur pénétrante, douceâtre. Elle est un peu soluble dans l'eau. Les alcalis la dissolvent en brun. Elle absorbe le gaz ammoniac, et se transforme par ce moyen en une masse brune, résinoïde, soluble dans l'eau; la solution dans ce véhicule, soumise à une évaporation ménagée, peut fournir des cristaux d'un sel ammonique. La solution de ce sel précipite le nitrate argentique en jaune, mais le précipité passe peu à peu au gris, et la moindre addition d'alcali libre le réduit instantanément. Ce corps nouveau est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	6	64,330
Hydrogène.....	8	7,125
Oxygène.....	2	28,545

Poids atomique : 700,64. Formule : $C^6 H^8 O^2$.

Il est, par rapport à l'oxyde de ptéléyle, ce que l'aldéhyde acétique est par rapport à l'acide hypoacéteux. *Kane* l'appelle *mésitic-aldéhyde.*

COMBINAISONS DE L'AMYL.

Pendant la préparation de l'eau-de-vie retirée des pommes de terre, ainsi que des grappes de raisin et des betteraves exprimées, on obtient, au moment où le liquide qui passe ne renferme plus que 1 à 1 ½ pour cent d'alcool, un liquide laiteux, mêlé d'une huile essentielle. Ce produit s'obtient en grande quantité dans les fabriques. L'huile qui s'y trouve mêlée, et qu'on appelle *fusel*, se compose de sitate éthylique, d'une véritable huile volatile, et d'une espèce d'alcool peu soluble dans l'eau. Ce dernier a reçu le nom d'*alcool amylique*, de ἄμυλον, amidon; son nom empirique est *huile de fusel des pommes de terre.* On peut le purifier en lui enlevant, d'après la méthode que nous indiquerons plus loin, un mélange d'éther et d'huile volatile. Il se compose de $C^{20} H^{24} O^2$. Par l'action catalytique des acides, on peut, comme l'alcool de vin, le dédoubler en 1 atome d'eau et 1 atome d'une oxybase, l'*oxyde amylique*, $C^{10} H^{22} O$, ou par une catalyse plus profonde encore, en 2 atomes d'eau et en *amylol*, $C^{10} H^{20}$.

Oxyde amylique.

Cet oxyde affecte, comme les oxydes éthylique et méthylique, deux états isomériques : dans l'un, il se comporte comme une base, et en abandonnant ses combinaisons avec d'autres corps il prend les éléments de 1 atome d'eau pour régénérer de l'alcool amylique. Dans le second état, il est indifférent, et peut s'obtenir isolément. C'est alors l'*éther amylique.*

Cet éther est encore très-peu connu. On ne l'obtient pas aussi facilement que l'éther ordinaire, et quand on essaye de le préparer avec l'acide sulfurique, il se change très-facilement en amylol. *Balard* le prépare en dissolvant de l'hydrate potassique fondu dans de l'alcool de vin anhydre, mêlant la solution avec du chlorure amylique, et maintenant ce mélange à + 100° dans un flacon fort et bien bouché. En traitant par l'eau le mélange refroidi, on précipite l'éther amylique. C'est un liquide d'une odeur agréable ; il bout entre + 110° et 111°, et se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	75,995
Hydrogène...	22	13,888
Oxygène.....	1	10,117

Poids atomique : 988,48. Formule : $C^{10} H^{22} O = \dot{A}my$. On n'a pas pesé sa vapeur ; mais, en admettant que 2 volumes représentent 1 atome, la densité est 5,4619.

Bisulfate amylique, $\dot{A}my\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$. Il a été découvert par *Cahours*, qui l'appela *acide sulfamylique*. On l'obtient en mêlant ensemble parties égales d'alcool amylique anhydre et d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe et brunit, sans qu'il y ait dégagement d'acide sulfureux. On étend la liqueur refroidie avec de l'eau, on la sature par du carbonate barytique, on la filtre et on l'évapore à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'elle donne des cristaux par le refroidissement. Les cristaux recueillis, on les dissout dans l'eau, on agite la solution avec du charbon animal pour la décolorer, et on l'évapore de nouveau jusqu'à cristallisation. On purifie le sel en le faisant cristalliser deux ou trois fois.

On traite la solution du sel pur par de l'acide sulfurique pour précipiter exactement la baryte, qu'on sépare par le filtre ; puis on évapore la liqueur dans l'appareil de dessiccation, jusqu'à consistance sirupeuse ; on réussit ainsi quelquefois à obtenir le bisulfate amylique sous forme d'aiguilles déliées. (On n'a pas essayé de savoir si la présence de l'acide sulfurique libre ne faciliterait pas cette opération.) Ce sel a une saveur acide et amère ; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. A l'état concentré, il ne supporte pas la température de l'ébullition ; car de l'acide sulfurique devient libre dans la liqueur, et de l'alcool amylique vient y surnager sous forme de gouttes huileuses. La même décomposition a lieu quand on le concentre trop dans le vide.

Avec les bases, il donne des combinaisons formées d'un sulfate de la base employée et de sulfate neutre amylique, qui n'a pas encore été obtenu à l'état isolé. Ces combinaisons salines se préparent par voie de double décomposition, en mettant des carbonates en contact avec une dissolution de bisulfate amylique. Elles sont solubles dans l'eau, et la plupart cristallisent. On n'a pas examiné comment ces sels doubles se comportent quand on les fait bouillir avec un excès de la base employée.

Sulfate amylo-potassique, $\dot{K}\dddot{S} + \dot{A}my\dddot{S}$. Il cristallise en aiguilles fines, groupées concentriquement, et quelquefois en écailles irrégulières. Il est incolore, d'une saveur amère, soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, et se compose, suivant l'analyse de *Cahours*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone	10	29,130
Hydrogène	22	5,323
Oxygène	1	3,877
Acide sulfurique	1	19,418
Sulfate potassique	1	42,252

Poids atomique : 2578,84. Formule : $\dot{K}\dddot{S} + C^{10}H^{22}O\dddot{S}$.

Sulfate amylo-barytique, $\dot{B}a\dddot{S} + \dot{A}my\dddot{S}$. Il cristallise en paillettes nacrées ; sa saveur est amère ; il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool chaud ; il est peu soluble dans l'éther. Le sel

renferme 2 atomes d'eau de cristallisation, qui s'en va à + 100°. La solution aqueuse se décompose par l'ébullition : il se précipite du sulfate barytique, et il se sépare de l'alcool amylique. Un peu au-dessus de + 200°, le sel sec se décompose en un produit oléagineux, qui passe à la distillation, et en sulfate barytique, qui reste.

Sulfate amylo-calcique, $\dot{C}a\,\dddot{S} + \dot{A}my\,\dddot{S}$. Il cristallise en mamelons gras au toucher. Il a une saveur amère, caustique; il renferme 1 atome d'eau de cristallisation, et se décompose comme le sel barytique.

Sulfate amylo-cobaltique, $\dot{C}o\,\dddot{S} + \dot{A}my\,\dddot{S}$. Il cristallise en lamelles rouge-rose, et se dissout facilement dans l'eau.

Sulfate amylo-plombique, $\dot{P}b\,\dddot{S} + \dot{A}my\,\dddot{S}$. Il cristallise en belles lames blanches, petites, d'une saveur douceâtre et en même temps amère; il se dissout facilement dans l'eau, mais cette solution ne tarde pas à déposer du sulfate plombique. Cette décomposition a lieu instantanément par la chaleur. Avec une solution de ce sel, d'où l'on a retiré tout l'acide sulfurique par du carbonate plombique, on obtient, en y introduisant du sulfide hydrique, le bisulfate amylique, exempt d'acide sulfurique libre, et pouvant servir à la préparation d'autres sels.

Sulfate amylo-cuivrique, $\dot{C}u\,\dddot{S} + \dot{A}my\,\dddot{S}$. Il est soluble, et cristallise en lamelles minces, bleu verdâtre, et d'un éclat soyeux.

Sulfate amylo-argentique, $\dot{A}g\,\dddot{S} + \dot{A}my\,\dddot{S}$. Il est très-soluble, et cristallise en lamelles incolores.

Le *nitrate amylique* ne paraît pas exister. *Balard* trouva que l'acide nitrique, à une chaleur modérée, décompose l'alcool amylique, et produit un mélange de nitrite et de valérianate amylique. Le nitrate d'urée n'empêche pas la violence de la réaction, mais il donne du nitrite amylique en proportion excédante.

Nitrite amylique, $\dot{A}my\,\dddot{N}$. On l'obtient le mieux en conduisant dans l'alcool amylique les vapeurs d'acide nitreux provenant du traitement de l'amidon par l'acide nitrique, et lavant avec de l'eau l'éther ainsi produit. Il a une couleur légèrement jaunâtre, qui se fonce par la chaleur, mais reprend sa teinte claire par le refroidissement. Il a une odeur semblable à celle du nitrite éthylique. Sous forme de vapeur, il a une teinte rouge. Il se compose de ;

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	10	51,33		
Hydrogène.	22	9,38		
Nitrogène..	2	11,96	Oxyde amylique...	67,54
Oxygène...	4	27,33	Acide nitreux.....	32,46

Poids atomique : 1463,54. Formule : $C^{10}H^{22}O + N^2O^3$. La densité de sa vapeur fut trouvée, par *Balard*, = 4,03. D'après le calcul, elle est = 4,07, en admettant que 2 volumes = 1 atome d'acide nitreux, se combinent avec 2 volumes d'oxyde amylique, pour former, sans condensation, 4 volumes de nitrite amylique.

Phosphite amylique. Il a été obtenu par *Wurtz*. Pour le préparer, on verse goutte à goutte 1 partie d'alcool amylique dans 1 partie de perchlorure phosphorique : il se dégage de l'acide chlorhydrique avec violence. Si la masse s'échauffe (ce qui est inévitable si l'on verse goutte à goutte le perchlorure phosphorique dans l'alcool amylique), il faut entourer le vase d'un mélange réfrigérant. Il faut toujours employer le perchlorure phosphorique en excès. Dès qu'il ne se produit plus de gaz acide chlorhydrique, on étend la masse d'eau : le phosphate amylique se sépare. L'eau provenant de la décomposition de l'alcool amylique a aussi donné naissance à de l'acide phosphorique hydraté, qui s'unit chimiquement à une partie du phosphite amylique, pour former du biphosphite amylique qui se mêle au phosphite neutre. Si l'acide phosphoreux ne contenait que 1 atome d'eau, on n'obtiendrait que la combinaison acide ; mais il contient 2 atomes d'eau, et c'est par là que la moitié de la combinaison devient neutre.

Cependant cette transformation n'est pas encore bien claire. En effet, pour former 1 atome de chaque produit, il faut 4 parties d'alcool amylique et 3 parties de perchlorure phosphorique, puisque pour la formation de 3 atomes d'acide phosphoreux il faut 9 atomes d'oxygène ; et les 4 atomes d'eau, provenant de l'alcool amylique, n'en donnent que 4 atomes. Il faut donc encore 5 atomes d'eau pour décomposer le perchlorure phosphorique en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux. *Wurtz* les fait venir de l'alcool amylique réduit par le perchlorure à l'état de chlorure amylique (3 atomes d'alcool amylique exigent pour cela 1 atome

de perchlorure phosphorique). Cependant il ajoute que cette transformation n'est jamais assez nette pour qu'on puisse en rendre convenablement compte, ce qui paraîtrait dû à ce qu'il se forme en même temps une plus ou moins grande quantité d'amylol.

En traitant le produit avec une solution médiocrement concentrée de carbonate sodique, le biphosphite entre en combinaison et se dissout, tandis que le phosphite amylique neutre reste; on le lave bien à l'eau, et on le sèche à + 100°.

Phosphite amylique neutre, $\dot{A}my^2 \dddot{P} + \dot{H}$. C'est un liquide incolore, ayant l'odeur de l'alcool amylique; sa saveur est âcre, et son poids spécifique 0,967, à + 10°. Son point d'ébullition est très-élevé, et il éprouve, par la distillation, une décomposition partielle. Ses éléments sont faiblement unis : l'eau et même l'humidité de l'air le changent en acide phosphoreux hydraté et en alcool amylique, ce qui explique son odeur. Traité par du chlore, il développe de l'acide chlorhydrique, et produit une masse poisseuse, incolore. Il réduit le nitrate argentique, surtout à la température de l'ébullition. On n'a pas dit ce que devient l'oxyde amylique. D'après l'analyse de *Wurtz*, le phosphite amylique neutre se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	20	54,014
Hydrogène.....	46	10,320
Phosphore.....	2	14,095
Oxygène.....	6	21,571

Poids atomique : 2781,48. Formule : $2\,C^{10}\,H^{23}\,O + P^2\,O^3 + H\,O$. *Wurtz* obtint, dans ses analyses, $\frac{1}{3}$ à 1,2 pour cent de carbone de trop, ce qui paraît indiquer un mélange d'amylol. L'atome d'eau qui s'y trouve est une grande exception pour les combinaisons éthérées neutres. *Wurtz*, qui regarde l'acide phosphoreux comme formé de $P\,H + 4\,O$, y trouve la confirmation de sa théorie. Ce sujet mériterait d'être approfondi sans aucune idée préconçue. Si le produit renferme de l'amylol, on peut facilement mettre sur son compte $\frac{1}{23}$ de l'hydrogène trouvé.

Biphosphite amylique, $\dot{A}my\,\dddot{P} + \dot{H}^2\,\dddot{P}$. On l'obtient, en sursaturant fortement la solution de carbonate iodique indiquée ci-dessus, par un acide, tel que l'acide chlorhydrique; il se sépare sous forme

d'un liquide oléagineux, qu'on lave avec un peu d'eau froide et qu'on dessèche dans le vide. Il a une saveur acide, il n'est pas volatil, et se décompose, par la distillation, en gaz inflammable, et en une petite quantité d'un liquide qui réduit les sels d'argent. Il reste, dans la cornue, de l'acide phosphoreux qui donne, à une température plus élevée, du phosphide hydrique et de l'acide phosphorique. Il est soluble dans l'eau pure, et en est précipité par les acides. Abandonné à lui-même, au contact de l'air humide, il se décompose en acide phosphoreux et en alcool amylique; après quoi il ne donne plus avec l'eau une solution limpide. Il décompose les carbonates, et forme, avec les bases, des sels doubles, en général non cristallisables. Les sels à base alcaline sont gélatineux. Le sel barytique est mou, déliquescent, et très-soluble dans l'eau. Le sel plombique est un précipité caséeux, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on le conserve, même à l'état sec, il se décompose peu à peu.

Borates amyliques. L'acide borique forme avec l'oxyde amylique deux combinaisons : $\dot{A}my\,\dddot{B}^2$ et $\dot{A}my^3\,\dddot{B}$.

Biborate amylique, $\dot{A}my\,\dddot{B}^2$. Il a été découvert par *Ebelmen*. On chauffe 2 parties d'alcool amylique anhydre avec 1 partie d'acide borique anhydre en poudre; à la fin on pousse la chaleur jusqu'à + 180° : il ne passe presque rien, si l'opération se fait dans une cornue. On épuise le résidu refroidi par de l'éther anhydre, que l'on décante et qu'on distille; on chauffe ensuite le résidu jusqu'à + 270°, pour le débarrasser d'alcool amylique.

Le produit ainsi obtenu est, à + 20°, translucide, visqueux, un peu jaunâtre, étirable en fils, d'une odeur d'alcool amylique, et d'une saveur brûlante. Il supporte + 300° : il répand une fumée blanche, et, à une chaleur plus forte, il se boursoufle, et laisse de l'acide borique fondu. Il brûle avec une flamme verte. L'eau et l'humidité de l'air le partagent en acide borique hydraté et en alcool amylique. D'après l'analyse d'*Ebelmen*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	40,368
Hydrogène.....	22	7,377
Oxygène.....	1	5,375
Acide borique.....	2	46,880

Poids atomique : 1860,89. Formule : $C^{10}H^{22}O + 2\dddot{B}$.

Borate biamylique, $\dot{A}my\,\dddot{B} + 2\,\dot{A}my$. Il a été découvert par *Ebelmen* et *Bouquet*. On l'obtient en faisant arriver du gaz chloride borique dans de l'alcool amylique anhydre : le borate biamylique se sépare, et vient nager à la surface de la liqueur. On le décante et on le distille. Tout ce qui passe jusqu'à + 250°, on le rejette; ce qui passe entre + 250° et 280°, on le soumet à des distillations fractionnées, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un liquide qui passe entre + 270° et 275°.

C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur d'alcool amylique, et d'une densité 0,870 à 0°. Il brûle avec une flamme blanche, verte sur les bords, en répandant une fumée blanche d'acide borique. L'eau et les alcalis le décomposent comme les précédents. D'après l'analyse d'*Ebelmen* et de *Bouquet*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	30	66,250
Hydrogène.....	66	12,107
Oxygène.....	3	8,819
Acide borique. .	1	12,824

Poids atomique : 3401,64. Formule : $3\,C^{10}H^{22}O + \dddot{B}$. La densité de sa vapeur fut trouvée = 10,55. (La matière avait bruni dans le ballon.) D'après le calcul, cette densité est 9,399, en admettant que 2 volumes = 1 atome d'acide borique, se combinent avec 6 volumes de gaz oxyde amylique pour former 4 volumes de gaz borate biamylique.

Silicate biamylique, $\dot{A}my\,\dddot{Si} + 2\,\dot{A}my$. Il a été découvert par *Ebelmen*. On l'obtient en versant goutte à goutte de l'alcool amylique anhydre dans du chloride silicique : il se dégage du gaz acide chlorhydrique avec abaissement de température, mais la masse s'échauffe à mesure que le dégagement de gaz diminue. On distille ensuite le mélange, on reçoit à part ce qui passe entre + 320° et 340°, et on continue jusqu'à ce qu'on ait obtenu un produit d'un point d'ébullition quelque peu constant entre +322° et 325°.

C'est un liquide incolore, d'une faible odeur d'alcool amylique, et de 0,863 densité à + 20°. Il brûle avec une longue flamme blanche, en déposant de l'acide silicique à l'état d'une poudre impalpable. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool de vin, avec l'alcool amylique et avec l'éther. Il ne se dissout pas dans l'eau, et ne s'y décompose que difficilement. Même l'ammoniaque, dans l'alcool, le décompose à peine, tandis que les alcalis fixes le décomposent complétement en alcool. D'après l'analyse d'*Ebelmen*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	30	63,603
Hydrogène. . . .	66	11,623
Oxygène.	3	8,467
Acide silicique. .	1	16,307

Poids atomique : 3543,22. Formule : $3\,C^{10}H^{22}O + \dddot{S}i$. La densité de sa vapeur fut trouvée = 15,2. Ce nombre s'accorde avec la condensation des volumes simples. En admettant que tous les éléments se soient condensés en 2 volumes, on a pour la densité de la vapeur : 16,3857.

On n'a pas réussi à produire des combinaisons dans d'autres proportions.

Oxalate amylique, $\dot{A}my\,\dddot{C}$. On l'obtient, d'après *Balard*, en chauffant l'acide oxalique cristallisé en assez grand excès avec de l'alcool amylique : le mélange se partage en deux couches : l'inférieure est une solution saturée d'acide oxalique dans l'eau, et la supérieure du bioxalate amylique sous forme d'une huile. En enlevant ce dernier et le distillant à part, la température s'élève très-rapidement à + 262° ; puis vient le composé neutre, qu'on recueille tant que la température reste stationnaire à + 260°. Le produit de la distillation est un liquide parfaitement neutre, exhalant une forte odeur de punaise. D'après l'analyse de *Balard*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	12	62,656
Hydrogène	22	9,542
Oxygène.	4	27,802

Poids atomique : 1438,72. Formule : $C^{10}H^{22}O + C^2O^3$. *Balard* trouva la densité de sa vapeur = 8,4. D'après le calcul, elle est 7,95, en admettant que 2 volumes d'acide oxalique se combinent avec 2 volumes d'oxyde amylique pour former 2 volumes d'oxalate méthylique. Ce dernier résultat diffère trop de celui de l'expérience.

L'eau aussi bien que les alcalis fixes le décomposent en acide oxalique et en alcool amylique. L'ammoniaque caustique liquide le change en alcool amylique et en oxamide.

Bioxalate amylique, $\dot{A}my\,\dddot{\bar{C}} + \dot{H}\,\dddot{\bar{C}}$. On l'obtient d'après la méthode ci-dessus indiquée. Décanté de dessus la liqueur, et abandonné au refroidissement, il sépare de l'acide oxalique en solution. Le bioxalate amylique est un liquide oléagineux, d'une odeur de punaise. Il est acide, et se combine avec les bases pour former des sels doubles, qui sont tous solubles. Suivant *Balard*, on obtient des sels doubles alcalins en saturant d'abord l'acide oxalique par du carbonate calcique, filtrant la liqueur, et l'évaporant jusqu'à cristallisation; puis on précipite la chaux par un carbonate alcalin. En employant le carbonate barytique et les sulfates, on prépare les sels des autres bases.

Oxalate amylo-potassique, $\dot{K}\,\dddot{\bar{C}} + \dot{A}my\,\dddot{\bar{C}}$. Il cristallise en lamelles nacrées.

Oxalate amylo-calcique, $\dot{C}a\,\dddot{\bar{C}} + \dot{A}my\,\dddot{\bar{C}}$. Il cristallise en lamelles rectangulaires, solubles dans l'eau, plus à chaud qu'à froid. Il contient 2 atomes ou 9,1 pour cent d'eau, qu'on ne peut pas éliminer, parce que l'oxalate amylique se décompose déjà à +100° en acide oxalique et en alcool amylique.

Oxalate amylo-argentique, $\dot{A}g\,\dddot{\bar{C}} + \dot{A}my\,\dddot{\bar{C}}$. On l'obtient par voie de double décomposition : il ne tarde pas à se déposer à l'état de paillettes nacrées, grasses au toucher. Il noircit à la lumière, et se décompose spontanément, quand on veut le conserver.

Oxaminate amylique, $\dot{A}my\,\dddot{\bar{C}} + N\,H^2\,\ddot{\bar{C}}$. On l'obtient en faisant absorber du gaz ammoniac à de l'oxalate amylique neutre, ou saturant la solution de ce sel dans l'alcool anhydre par du gaz ammoniac. Il est soluble dans l'alcool, et se dépose, par le refroidissement, sous forme de croûtes de cristaux irréguliers, qui se

décomposent, tant par l'eau bouillante que par la potasse ou la soude, en acide oxamide et en alcool amylique.

Carbonate amylique. Il n'a pas encore été préparé.

Acichlorido-carbonate amylique, $2\,\dot{A}my\,\ddot{C} + (\ddot{C} + C\,\ddot{C}^2)$. Il a été découvert par *Cahours*, qui l'obtint en traitant le produit de la décomposition de l'oxalate méthylique, à la lumière directe du soleil (voir plus haut), par de l'alcool amylique anhydre : il se forme de l'oxalate méthylique et un éther plus volatil, qui bout entre + 150° et 160°, mais qui n'a pas été autrement décrit.

Urénocarbamate amylique, $\dot{A}my\,\ddot{C} + N\,H^2\,\dot{C} + C^2\,H^2\,N^2\,O^2$. Il a été découvert par *Schlieper*. On l'obtient, comme les éthers correspondants, en condensant les vapeurs d'acide cyanique hydraté dans l'alcool amylique anhydre. Le mélange s'échauffe et finit par s'épaissir, en montrant un commencement de cristallisation; après le refroidissement, il se prend en une masse cristalline. On le dissout dans l'eau bouillante, et on l'y fait bouillir longtemps, en ayant soin de remplacer l'eau évaporisée, à l'effet d'éliminer l'alcool amylique, et peut-être du carbamate amylique qui s'est produit en même temps. Par le refroidissement, le composé cristallise en cristaux déliés, réunis en gros flocons, qui forment, après la dessiccation, une masse écailleuse.

L'urénocarbamate amylique est d'un blanc de neige d'un éclat nacré, insipide et inodore. Il est fusible et se sublime déjà à + 100°, quand on le chauffe entre deux verres de montre. Au-dessus de cette température, il entre en ébullition : il passe de l'alcool amylique, tandis qu'il reste de l'acide cyanurique blanc et cristallin. Il est peu soluble dans l'eau froide, qu'il repousse. Mais il se dissout assez bien dans l'eau bouillante : la solution se recouvre d'une pellicule irisée; elle est parfaitement neutre, et ne donne pas de précipité avec les sels métalliques. Il se dissout assez bien dans l'alcool et dans l'éther; l'eau le précipite de sa solution alcoolique. L'ammoniaque, le chlore, le brome et le sulfide hydrique ne l'attaquent pas; mais, en le traitant par la potasse, on sépare de l'alcool amylique à chaud. *Schlieper* l'a trouvé composé de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone....	14	48,320		
Hydrogène..	28	8,027		
Nitrogène...	4	16,084	Oxyde amylique.....	45,416
Oxygène....	6	27,569	Acide urénocarbamique.	54,584

Poids atomique : 2176,52. Formule : $C^{10} H^{22} O + C^4 H^6 N^4 O^5$.

Formiate amylique, $\dot{A}my\ \overline{F}o$. Il a été découvert et analysé par *H. Kopp*. On l'obtient en distillant un mélange de 6 parties de formiate anhydre, de 6 parties d'acide sulfurique concentré, et de 7 parties d'alcool amylique. Il se sépare, dans le récipient, une couche de formiate amylique, dont la quantité augmente par une addition d'eau. On le lave d'abord avec une solution de carbonate sodique, puis avec de l'eau; on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le distille.

C'est un liquide très-mobile, limpide, doué d'une odeur agréable de pommes mûres. Sa densité est 0,8743 à + 21°, et il bout à + 116°, surtout en y plongeant un fil de platine : les $\frac{5}{6}$ du liquide passent à cette température; le point d'ébullition s'élève ensuite à +125°. Au reste, son ébullition offre des soubresauts à des intervalles inégaux, et le thermomètre monte au-dessus du point d'ébullition; mais après chaque soubresaut la température se maintient à + 116°. D'après l'analyse de *Kopp*, il se compose de:

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	12	62,117		
Hydrogène.	24	10,320	Oxyde amylique...	68,115
Oxygène...	4	27,563	Acide formique...	31,885

Poids atomique : 1451,20. Formule : $C^{10}H^{22}O + C^2H^2O^3$.

Acétate amylique, $\dot{A}my\ \overline{A}c$. Il a été découvert par *Cahours*. On l'obtient en distillant 2 parties d'acétate potassique anhydre, 1 partie d'alcool amylique, et 1 partie d'acide sulfurique concentré. On traite le produit par du lait de chaux, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le distille.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur rappelle beaucoup celle de l'acétate éthylique, et il est plus soluble dans l'eau que ce der-

nier. Il bout, selon *Cahours*, à + 125°, et, d'après *H. Kopp*, à + 133°,3. Il distille sans altération. Il est peu soluble dans l'eau, tandis qu'il se dissout facilement dans les alcools et dans l'éther. Par la potasse caustique, il se dédouble en acide acétique et en alcool amylique régénéré. D'après l'analyse de *Cahours* et de *Kopp*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	14	64,663		
Hydrogène. .	28	10,743	Oxyde amylique. .	60,777
Oxygène. . .	4	24,594	Acide métique. . .	39,223

Poids atomique : 1626,40. Formule : $C^{10} H^{22} O + C^4 H^6 O^3$. La densité de sa vapeur fut trouvée par *Cahours* = 4,475. D'après le calcul, elle est 4,4962, en admettant que 2 volumes d'acide acétique se combinent, sans condensation, avec 2 volumes d'alcool amylique pour former 4 volumes d'acétate amylique.

Par l'action du gaz chlore, il y a, suivant *Cahours*, échange de l'hydrogène contre du chlore; cet échange porte, non pas sur l'oxyde amylique, mais sur l'acide acétique : ceci est d'autant plus remarquable, que le produit est un des intermédiaires qu'on obtient par l'action du chlore sur l'acide acétique. (Voyez tome IV, p. 56, où nous en avons parlé par anticipation.) Le fait positif, indiqué ici par *Cahours*, appuyé à l'avenir par d'autres faits analogues, fera voir que l'acétyl n'est pas un radical particulier, mais l'oxalyl, copulé avec le méthyl ou son isomère.

On fait arriver du gaz chlore dans l'acétate amylique anhydre maintenu à + 100°, et on continue l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Le produit ainsi obtenu, on le lave d'abord avec une solution de carbonate sodique, puis avec de l'eau; enfin on le dessèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. C'est un liquide assez mobile, d'une odeur agréable, plus pesant que l'eau; il supporte une température de + 150°, sans s'altérer; mais, à une température plus élevée, il jaunit et se décompose. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et encore plus soluble dans l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.	14	42,270
Hydrogène	24	6,019
Chlore.	4	35,653
Oxygène.	4	16,078

Poids atomique : 2488,00. Formule : $C^{10} H^{22} O + C^4 H^2 Cl^4 O^3$. *Cahours*, qui n'étudia pas ici l'action de la potasse caustique ou du gaz ammoniac, appela ce produit *chloracétate d'amilène*. Il paraît résulter de l'analyse, que 2 équivalents d'hydrogène sont échangés contre 2 équivalents de chlore, et que le produit ainsi obtenu est de l'acide oxalique copulé avec du perchlorure formique $= \dddot{C} + C^2 H^2 Cl^2$, c'est-à-dire du perchlorure oxalique, uni à de l'oxyde amylique.

Quand on l'expose, sous l'influence de la lumière directe du soleil, à l'action du gaz chlore, une quantité non déterminée d'hydrogène est remplacée par du chlore, et on a raison d'admettre qu'il se produit ainsi de l'acide trichloroxalique. L'absorption du chlore est ensuite si lente, qu'il se passe des mois avant qu'elle soit complète ; mais on n'a pas examiné le résultat final. Évidemment ces substitutions intermédiaires méritent d'être étudiées avec soin sous le point de vue théorique.

Bitartrate amylique, $\dot{A}my\,\overline{T}r + \dot{H}\,\overline{T}r$. On l'obtient, selon *Balard*, en dissolvant de l'acide tartrique dans l'alcool amylique, et en chassant l'excès par la distillation. Il s'amasse, dans le récipient, un liquide acide et un corps éthériforme qui le surnage ; mais ni l'un ni l'autre n'ont été examinés ; peut-être ce dernier est-il du tartrate amylique neutre. Il reste dans la cornue une matière sirupeuse qui dépose un produit, non encore étudié. On dissout cette matière dans de l'éther, qui laisse un corps blanc insoluble ; après l'évaporation de l'éther, le bitartrate amylique reste à l'état d'un sirop, de saveur amère et de réaction acide. Calculé d'après l'analyse de ses sels doubles, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone...	18	49,137	Oxyde amylique...	35,921
Hydrogène.	32	7,256	Eau	4,087
Oxygène...	12	43,607	Acide tartrique....	59,992

Poids atomique : 2751,84. Formule : $(C^{10} H^{22} O + C^4 H^4 O^5) + (H^2 O + C^4 H^4 O^5)$. En mêlant la solution aqueuse avec des carbonates, on expulse l'acide carbonique, et on obtient un sel double neutre. Ces sels doubles sont très-décomposables. *Balard* n'en a préparé que deux.

Tartrate amylo-calcique, $\dot{A}my\,\overline{T}r + \dot{C}a\,\overline{T}r$. Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, il cristallise en lamelles d'un éclat nacré. Il est soluble dans l'eau, beaucoup plus à chaud qu'à froid.

Tartrate amylo-argentique, $\dot{A}my\,\overline{T}r + \dot{A}g\,\overline{T}r$. Quand on mêle une solution du sel précédent avec une solution de nitrate argentique, ce sel se précipite en écailles nacrées; mais comme il est soluble, il faut que les solutions soient très-concentrées.

Valérianate amylique, $\dot{A}my\,\overline{V}l$. Il a été découvert par *Dumas* et *Stass*, qui l'obtinrent en traitant l'alcool amylique par l'acide nitrique, saturant la liqueur acide par la potasse, et la soumettant à la distillation : il passa une huile volatile, qu'ils appelaient *valérianaldéhyde*, parce que sa composition semblait être à celle de l'acide valérianique ce que la composition de l'aldéhyde est à celle de l'acide acétique. Cependant ils font observer qu'en élevant le poids atomique au point de renfermer 4 atomes d'oxygène, on pourrait regarder le produit comme du valérianate amylique. Ils l'obtinrent aussi en mêlant le bisulfate amylique avec une solution de bichromate potassique : il se ramasse à la surface de la liqueur. La formation de l'acide valérianique repose sur l'observation de *Dumas* et *Stass*, confirmée par *Cahours*, savoir : que l'alcool amylique se transforme en acide valérianique dans les mêmes circonstances où l'alcool de vin se transforme en acide acétique, et l'alcool de bois en acide formique. Le valérianate amylique peut encore se préparer par la méthode ordinaire, en employant directement l'acide valérianique et l'alcool amylique. C'est un liquide oléagineux, d'une odeur de raifort, plus léger que l'eau, bouillant à + 196°, et composé, selon les analyses de *Dumas* et *Stass*, de :

	Atomes.	Centièmes.		
Carbone. . .	20	69,814		
Hydrogène .	40	11,599	Alcool amylique. .	45,933
Oxygène. . .	4	18,587	Acide valérianique.	54,067

Poids atomique : 2152,00. Formule : $C^{10}H^{22}O + C^{20}H^{18}O^{3}$. D'après les expériences de *Balard*, la densité de la vapeur est 6,17. D'après le calcul, elle est 5,9471, en admettant que 2 volumes d'acide valérianique se combinent, sans condensation, avec 2 volumes d'oxyde amylique pour former 4 volumes de valérianate amylique. Par la potasse on le décompose en alcool amylique et en acide valérianique.

On n'a pas obtenu jusqu'à présent d'autres combinaisons de l'oxyde méthylique avec les oxacides.

Catalyse plus profonde de l'éther amylique.

En distillant l'alcool ou l'éther amylique, il y a production d'eau (2 atomes avec l'alcool et 1 atome avec l'éther amylique) qui s'unit à l'acide phosphorique; il reste $C^{10}H^{20}$. Mais pour obtenir ce résultat, il faut cohober à plusieurs reprises le liquide distillé. Ce corps fut découvert par *Cahours*, qui l'appela *amilène*, par analogie avec l'*éthérène* (éthérol). Nous l'appellerons *amylol*. On peut aussi le préparer en distillant l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique concentré; mais il est alors mêlé d'un produit sulfuré qu'on ne peut pas enlever, et l'acide sulfurique forme, dans la cornue, une masse poisseuse.

L'amylol est une modification polymérique de l'élayl : il a la même composition en centièmes, mais son atome pèse 5 fois plus, ainsi que le démontre la densité de sa vapeur, que *Cahours* trouva = 5,061. Ce résultat correspond à peu près à 10 volumes de vapeur de carbone, condensés avec 20 volumes de gaz hydrogène, pour former 4 volumes d'amylol; la densité, calculée d'après cela, n'est cependant que 4,34. Cette différence paraît s'expliquer par les expériences de *Balard*, qui prépara l'amylol en distillant l'alcool amylique avec du chlorure zincique anhydre, et cohobant le liquide distillé. Il obtint ainsi à la fois une huile volatile, ayant la composition de l'amylol, mais qui, par des rectifications fractionnées, se partagea en plusieurs composés isomères, mais inégalement volatils. Le plus volatil avait son point d'ébullition au-dessous de + 100°, il exhalait une odeur de chou pourri et sa vapeur avait 2,68 de densité, ce qui est à peu près le triple du gaz élayl, supposé = 2,87, = $C^{6}H^{12}$, représentant 2 volumes. Un autre produit, volatilisé à + 160°, avait pour densité, à l'état de vapeur,

4,9, ce qui se rapproche beaucoup plus du résultat trouvé par *Cahours* que de celui que donne la théorie. Un troisième produit, qui passa entre +180° et 200°, avait pour densité 5,8, et un quatrième, volatilisé entre +240° et 280°, avait pour densité, à l'état de vapeur, 7,7. Tous ces produits moins volatils et plus pesants donnèrent à l'analyse une quantité moindre d'hydrogène : au lieu de la quantité normale de 14,247, ils ne donnèrent que 13,8 à 13,9 pour 100. Il paraît donc évident que l'hydrogène, pendant ces distillations répétées, s'oxyde continuellement aux dépens de l'air, et qu'il en résulte, pour le carbone et l'hydrogène, des rapports correspondant à $C^{10} H^{18}$ et $C^{10} H^{16}$, qui, une fois mêlés ensemble, ne sont qu'incomplétement séparés par la distillation. Nous verrons en outre, plus bas, que des huiles volatiles naturelles, obtenues par la distillation avec l'eau, étant ensuite distillées seules, s'altèrent (par l'action de la chaleur à laquelle elles sont exposées) quant à leur densité, mais non quant à leur composition : leur point d'ébullition devient plus élevé, leurs propriétés varient, et acquièrent sans doute aussi un autre poids atomique. Je rappellerai encore que l'éthérole, préparé avec l'alcool de vin et le chlorure zincique, se comporte de la même manière.

On n'a pas encore étudié l'action du chlore sur l'éther amylique et les produits qui en résultent.

Amyl.

Par les mêmes raisons qui nous font supposer l'existence de l'éthyl, du méthyl et de l'ényl, comme radicaux, nous admettrons aussi l'amyl comme un composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	84,549
Hydrogène.....	22	15,451

Poids atomique : 888,48. Formule : $C^{10} H^{22}$ = Amy. La densité de la vapeur est = 4,9091, si les volumes élémentaires se combinent entre eux de manière à former 2 volumes de gaz amyl; ce résultat est confirmé par la densité de la vapeur des combinaisons de l'amyl avec les corps halogènes.

L'oxyde amylique peut échanger son oxygène contre du soufre,

du chlore, du brome, de l'iode, du cyanogène, et donner ainsi naissance à des combinaisons complétement analogues à celles de l'éthyl et du méthyl.

Sulfure amylique, $\dot{A}my$. Il a été obtenu par *Balard*. On dissout le sulfure potassique, $\dot{K}$, et le chlorure amylique ensemble dans de l'alcool de vin, et on chauffe le mélange, dans un flacon fort et bien bouché, jusqu'à + 100°. On le maintient quelque temps à cette température : il se produit du chlorure potassique et du sulfure amylique; on précipite ce dernier par l'eau, et on le dessèche sur du chlorure calcique.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur d'ail, plus léger que l'eau, et bouillant à + 216°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se compose, selon l'analyse de *Balard*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	68,966
Hydrogène.....	22	12,603
Soufre.....	1	18,431

Poids atomique : 1089,23. Formule : $C^{10} H^{22} S$. *Balard* trouva la densité de la vapeur = 6,3. D'après le calcul, elle est 6,0189, en admettant que 1 volume de vapeur de soufre s'est combiné avec 2 volumes de gaz ou vapeur amyl, pur former 2 volumes de sulfure amylique.

On n'a pas encore essayé la préparation de sulfures plus élevés.

Sulfhydrate amylique, $\dot{A}my\ \dot{H}$. Il a été d'abord préparé par *Krutzsch*. On l'obtient en mêlant une solution de sulfate amylo-potassique avec une solution concentrée de sulfhydrate potassique complétement saturée de sulfide hydrique, et distillant le mélange sur un bain d'huile qu'on chauffe tout au plus jusqu'à + 120°, pour éviter des soubresauts : il ne passe d'abord que de l'eau, puis vient le sulfhydrate amylique sous forme de gouttes huileuses. On le lave à l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le rectifie.

C'est un liquide incolore, qui réfracte fortement la lumière; il a une odeur pénétrante d'ail, et pour poids spécifique 0,835 à

+ 21°. Ce dernier est identique avec celui du sulfure éthylique. Le sulfhydrate amylique bout à + 117°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il s'altère si peu par une lessive de potasse, qu'on peut l'y distiller. D'après l'analyse de *Krutzsch*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	57,676
Hydrogène.....	24	11,498
Soufre.....	2	30,826

Poids atomique : 1302,46. Formule : $C^{10} H^{24} S + H^2 S$. La densité de sa vapeur est, selon les expériences de *Krutzsch*, de 3,631. D'après le calcul, elle est 3,5988, en admettant que 2 volumes de sulfide hydrique se combinent avec 2 volumes de sulfure amylique pour former, sans condensation, 4 volumes de sulfhydrate amylique.

Le sulfide hydrique peut y être remplacé par des sulfures métalliques; de là des combinaisons dont on n'a encore étudié qu'un petit nombre.

Sulfure amylo-plombique, $\dot{P}b\ \dot{A}my$. On l'obtient en agitant une solution d'acétate plombique neutre avec du sulfhydrate amylique; il se dépose sous forme d'un coagulum térébenthineux. On peut aussi, quoique moins facilement, le préparer en faisant digérer le sulfhydrate amylique avec l'oxyde plombique; le produit est le même.

Sulfure amylo-cuivrique, $\dot{C}u\ \dot{A}my$. On l'obtient en agitant le sulfhydrate amylique avec une solution de sulfate cuivrique; le produit est vert et visqueux. Le sulfate cuivrique anhydre n'est pas décomposé par là.

Sulfurique amylo-mercurique. $\dot{H}g\ \dot{A}my$. On l'obtient très-facilement en traitant ensemble l'oxyde mercurique et le sulfhydrate amylique : il y a production de chaleur, et le mélange fond en un liquide incolore qui se prend, par le refroidissement, en une masse incolore, transparente, à rayons feuilletés, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther : par le refroidissement de sa solution, il se dépose en écailles. Ce produit fond à + 100° en un liquide clair, incolore. Une lessive de potasse bouillante n'en altère pas la composition. On le décompose

sous l'eau, quoique lentement et difficilement, en y faisant arriver du sulfide hydrique.

Transformations du sulfhydrate amylique. Le sulfhydrate amylique, traité par l'acide nitrique, donne un sulfacide copulé, parfaitement analogue à ceux que donnent, dans les mêmes circonstances, les sulfhydrates éthylique et méthylique. Ces composés ont été découverts et décrits par *Erdmann* et *Gerathewohl.*

Acide sulfamylique. Voici son mode de préparation : On verse de l'acide nitrique de 1,25 densité dans une cornue à récipient tubulé; on l'y chauffe d'abord doucement, puis on y ajoute le sulfhydrate amylique; à un certain degré de température, l'acide nitrique réagit : le sulfhydrate amylique, qui surnage la liqueur, se colore en rouge foncé par le gaz oxyde nitrique. La réaction a bientôt lieu avec violence, mais il reste toujours quelque chose de non dissous sous forme d'une huile jaune; on ajoute ensuite une plus grande quantité de sulfhydrate, et on continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décomposition. On cohobe le sulfhydrate amylique qui avait passé à la distillation. Après que l'action est terminée, on enlève la partie non décomposée ou légèrement altérée par une absorption d'oxygène; mais on ne l'a pas étudiée.

Quant à la solution nitrique, on l'évapore au bain-marie jusqu'à ce qu'elle n'exhale plus de vapeurs nitreuses : l'acide sulfamylique reste à l'état d'un sirop épais; on le débarrasse de quelques traces d'acide sulfurique libre, en le dissolvant dans l'eau et traitant la solution par du carbonate plombique en excès; on sépare le sulfate plombique par le filtre, on traite la liqueur par du sulfide hydrique pour enlever le plomb en dissolution, on la filtre, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

L'acide sulfamylique est incristallisable, d'une saveur fortement acide, particulière; il est déliquescent à l'air, et sa composition, calculée d'après l'analyse du sel argentique, est :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	41,676
Hydrogène.....	24	8,309
Soufre.....	2	22,275
Oxygène.....	5	27,740

Poids atomique : 1802,46. Formule : $\dot{H} + S^2 O^3 + C^{10} H^{22} O$.

L'acide sulfamylique renferme 6,24 d'eau. L'acide anhydre a pour poids atomique 1689,98. Il résulte de l'absorption de 5 atomes d'oxygène par 1 atome de sulfhydrate amylique. Quant à la théorie de sa composition, je renvoie à ce qui a été dit à l'article *Acide sulféthylique* ou *éthylo-sulfurique*.

L'acide sulfamylique forme, avec les bases, des sels particuliers; il n'a pas pour cela besoin d'être purifié; car la petite quantité de sulfate qui se produit en même temps reste toujours insoluble, lorsqu'on redissout le sel desséché dans l'alcool, où il cristallise par l'évaporation ou par le refroidissement.

Sulfamylate potassique, $\dot{K}\,\dddot{S} + \dot{A}my$. Il cristallise en lamelles incolores solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le *sel ammonique* offre les mêmes propriétés.

Sulfamylate barytique, $\dot{B}a\,\dddot{S} + \dot{A}my$. Il cristallise, par le refroidissement d'une liqueur étendue; une solution concentrée se prendrait en masse. Il forme des lamelles transparentes, grasses au toucher, contenant 1 atome d'eau de cristallisation, qui ne s'en va qu'à + 160°, sans entraîner la destruction du sel. Il se dissout dans 10 parties d'eau à + 19°, et il tournoie à la surface de l'eau, comme le butyrate barytique. Il est soluble dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid. Le *sel calcique* cristallise en lamelles incolores.

Sulfamylate plombique, $\dot{P}b\,\dddot{S} + \dot{A}my$. Par le refroidissement d'une solution plus concentrée, il cristallise en groupes disposés en rayons lamellaires; une solution plus concentrée se prend en masse. Il renferme 10 atomes d'eau de cristallisation, dont 9 s'en vont à + 100°; le 10e atome ne s'en va pas encore à + 120°, et, à une température plus élevée, le sel brunit. Il est soluble dans l'alcool.

Sulfamylate cuivrique, $\dot{C}u\,\dddot{S} + \dot{A}my$. Il cristallise en tables d'un vert bleuâtre, qui deviennent opaques dans le dessiccateur, en perdant de l'eau.

Sulfamylate argentique, $\dot{A}g\,\dddot{S} + \dot{A}my$. Il cristallise en tables rhomboïdales; si l'on pousse l'évaporation trop loin, la liqueur se coagule, par le refroidissement, comme du blanc d'œuf. Examinée sous le microscope composé, cette masse offre un tissu de cristaux capillaires. Le sel est anhydre.

On n'a pas encore obtenu le *sulfocarbonate amylique*.

Bioxysulfocarbonate amylique $(\dot{A}my\,\ddot{C} + \dot{H}\,\ddot{C}) + 2\,(\dot{A}my\,\ddot{C}$

$+ \dot{H} \ddot{C}$). Il a été découvert par *Erdmann*. On l'obtient en traitant l'oxysulfocarbonate amylo-potassique par de l'acide chlorhydrique étendu qui dissout du chlorure potassique, et laisse le composé acide sous forme d'une huile jaune pâle, surnageant la liqueur et exhalant une odeur pénétrante. Dans l'eau pure, ce produit tombe au fond. Pour en prévenir la décomposition, il faut aussitôt le dépouiller d'eau par le chlorure calcique. Il rougit fortement le papier de tournesol; il est inflammable et brûle avec une flamme très-éclairante. Il jaunit la peau. Il forme, avec les bases, des sels doubles particuliers.

Oxysulfocarbonate amylo-potassique ($\dot{K} \ddot{C} \dot{A}my \ddot{C}$) $+ 2 (\dot{K} \ddot{C} + \dot{A}my \ddot{C})$. Il a été découvert par *de Koninck*. On l'obtient en saturant, à froid, de l'alcool amylique anhydre par de l'hydrate potassique solide et exempt d'eau de cristallisation, puis en ajoutant du sulfide carbonique jusqu'à ce que toute réaction alcaline ait disparu. Le mélange s'échauffe, et se prend, par le refroidissement, en une bouillie de paillettes brillantes, jaune pâle. Si l'on y a ajouté l'hydrate potassique en excès, il se change aussi peu à peu (si le sulfide carbonique suffit pour cela) en une matière jaune pâle, boursouflée. On lave le produit avec de l'éther anhydre pour le débarrasser d'eau-mère, et on l'exprime entre plusieurs doubles de papier brouillard. Il est peu soluble dans l'éther, tandis qu'il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool anhydre. D'après l'analyse de *Balard*, sa composition s'accorde avec la formule indiquée.

Par voie de double décomposition, ce sel échange la potasse contre d'autres bases. Avec l'acétate plombique, on obtient un précipité blanc qui noircit par l'ébullition. Le sulfate cuivrique donne un précipité jaune citron; le chlorure mercurique, un précipité blanc, qui ne noircit pas par l'ébullition. Avec le nitrate argentique, on a un précipité blanc qui ne noircit ni à la lumière ni à une douce chaleur.

Chlorure amylique, Amy Cl. Il a été découvert par *Cahours*. On l'obtient en mêlant de l'alcool amylique avec son poids de chlorure phosphorique, et distillant le mélange. On le lave avec de l'eau potassique, et on le distille sur un bain d'eau tenant en solution du sel marin. *Balard* le prépare en mêlant, jusqu'à saturа-

tion, l'alcool amylique avec du gaz acide chlorhydrique concentré, et distillant le mélange. On lave le produit de la distillation avec de l'acide chlorhydrique qui dissout l'alcool amylique et laisse le chlorure amylique; par le lavage à l'eau, on le débarrasse d'acide chlorhydrique.

Le chlorure amylique est un liquide incolore, parfaitement neutre, d'une odeur assez agréable; il bout à + 102°, et brûle avec une flamme éclairante, à bord vert; il ne se dissout pas dans l'eau, tandis qu'il se dissout dans les alcools et dans l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	56,407
Hydrogène.....	22	10,303
Chlore.....	2	33,285

Poids atomique : 1331,76. Formule : $C^{10} H^{22} Cl^2$. La densité de sa vapeur a été trouvée par *Cahours* = 3,77. D'après le calcul, elle est 3,6798, en admettant que 2 volumes de gaz chlore se combinent, sans condensation, avec 2 volumes de gaz amyl, pour former 4 volumes de chlorure amylique.

Dans une atmosphère de gaz chlore, il y a échange d'hydrogène; mais *Cahours* n'a étudié que le produit final de l'action du chlore, sous l'influence de la lumière directe du soleil. Convenablement purifié, ce produit est liquide, incolore, d'une odeur camphrée, et se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	15,722
Hydrogène.....	6	0,783
Chlore.....	18	83,495

Poids atomique : 4778,15. Formule : $C^4 H^6 Cl^6 + 3 C^2 Cl^4 = Ac \ddot{C}l^3 + 3 \ddot{C} \ddot{C}l^2$; c'est-à-dire du perchlorure acétique, uni à 3 atomes de chloride oxalique. On n'en a pas étudié les transformations, que pourraient donner l'hydrate potassique, l'ammoniaque et l'alcool; sa composition rationnelle n'est donc encore qu'hypothétique.

Bromure amylique, Amy Br. On l'obtient, selon *Cahours*, en

distillant 15 parties d'alcool amylique avec 1 partie de phosphore et 2 $\frac{2}{3}$ parties de brome. On lave le produit de la distillation convenablement avec de l'eau, on le dessèche sur du chlorure calcique, et on le rectifie.

C'est un liquide incolore, d'une odeur alliacée, et d'une saveur âcre. Il est plus pesant que l'eau, difficile à enflammer, et brûle avec une flamme verdâtre. Il est insoluble dans l'eau, tandis qu'il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. D'après l'analyse de *Cahours*, il se compose de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	39,786
Hydrogène.....	22	7,271
Brome.....	2	52,943

Poids atomiqué : 1888,10. Formule : $C^{10} H^{22} Br^{2}$. L'hydrate potassique le décompose plus difficilement dans l'eau que dans l'alcool.

Iodure amylique, Amy I. On l'obtient, selon *Cahours*, en distillant 15 parties d'alcool amylique avec 1 partie de phosphore et 8 parties d'iode. L'iodure amylique passe lentement; on le purifie comme le précédent.

C'est un liquide incolore, d'une odeur alliacée, d'une saveur âcre, plus pesant que l'eau; il bout à + 120°, ne s'enflamme qu'à la température de l'ébullition, et brûle avec une flamme rouge pourpre. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se compose, selon *Cahours*, de :

	Atomes.	Centièmes.
Carbone.....	10	30,358
Hydrogène.....	22	5,548
Iode.....	2	64,094

Poids atomique : 2474,47. Formule : $C^{10} H^{22} I^{2}$. *Cahours* trouva la densité de sa vapeur = 6,675. 2 volumes de vapeur d'iode, combinés sans condensation avec 2 volumes de gaz amyl, donnent une densité 6,8383. La potasse le décompose, faiblement dans l'eau, et sur-le-champ dans l'alcool.

Cyanure amylique, Amy Cy. On l'obtient, d'après *Balard*, par la distillation sèche de l'oxalate amylique ou du sulfate amylo-potassique avec du cyanure potassique. Au rapport de *Balard*, il ressemble tout à fait au cyanure éthylique.

IIIe CLASSE DES HALIDES.

Nitrates et nitrites à base d'oxyde organique.

L'acide nitrique, en agissant à chaud sur les matières organiques, en groupe les éléments de différentes manières, comme nous l'avons déjà dit dans le tome IV, p. 68. Le plus souvent, il n'y a là qu'un simple phénomène d'oxydation; mais, dans quelques cas, il se produit des corps nouveaux qui ont l'acide nitrique pour copule, ou qui forment des combinaisons parfaitement neutres avec l'acide nitrique ou l'acide nitreux. C'est de ces dernières qu'il sera ici question.

Ces composés sont faciles à reconnaître par la propriété qu'ils ont de déflagrer, à une chaleur brusque, soit avec production instantanée de lumière (ce qui occasionne une violente détonnation dans un espace fermé), soit avec une explosion moins vive, comme, par exemple, de la poudre à canon humide. Ces phénomènes indiquent la présence des acides nitrique ou nitreux. Dans ces dernières années, on a singulièrement méconnu la nature de ces composés en les considérant, d'après la théorie des types, comme des produits de substitution dans lesquels l'hydrogène serait remplacé par $\dddot{N}$.

Il y a deux méthodes bien différentes de préparer ces produits, suivant que l'acide nitrique est employé à froid, le plus concentré possible $= \dot{H}\,\dddot{N}$, ou qu'il est employé à chaud dans un état étendu.

1° On mêle l'acide nitrique concentré, de 1,51 poids spécifique, avec 2 ou 3 parties d'acide sulfurique concentré; puis on y ajoute le corps organique par petites portions et à de courts intervalles, en ayant soin de bien agiter. Il ne faut pas verser l'acide sur le corps organique, parce que les premières portions étant absorbées par la masse, il pourrait en résulter une production de chaleur suivie de déflagration.

Après un petit nombre de minutes, la transformation est terminée si le corps organique était bien divisé; dans le cas contraire, on peut faire réagir l'acide pendant 12 à 24 heures sans inconvénient; seulement il ne faut ni chauffer le mélange, ni lui faire absorber l'humidité. On décante ensuite l'acide, et on exprime le produit entre des lames de plomb, que n'attaque pas l'acide nitrique mêlé d'acide sulfurique. Puis, on le lave dans beaucoup d'eau; à cet effet, on jette la matière dans un crible de porcelaine qu'on plonge dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci le déborde : l'acide s'écoule promptement par le fond. Si l'on essaye de laver le produit avec un peu d'eau, il y restera encore assez d'acide concentré pour exercer une action décomposante, avec dégagement de gaz oxyde nitrique. Enfin, on le lave encore avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci ne rougisse plus le papier de tournesol, et on le dessèche à une température qui ne dépasse pas + 100°.

Dans cette transformation, il ne se dégage aucune trace de gaz; très-souvent le corps organique conserve sa forme, sa couleur, sa texture, au point qu'on ne soupçonnerait pas l'altération profonde qu'il a subie.

Voici ce qui s'est passé : certains atomes d'oxygène et d'hydrogène du corps organique se sont combinés pour former de l'eau, et ils sont remplacés par un nombre correspondant (quelquefois plus ou moins élevé) d'atomes d'acide nitrique anhydre. L'eau ainsi formée reste dans l'acide; c'est pourquoi on mêle l'acide nitrique avec de l'acide sulfurique qui, en s'appropriant de l'eau, ne laisse au premier que le minimum de la proportion d'eau nécessaire. Si l'on n'employait que de l'acide nitrique, il faudrait qu'il le fût en quantité beaucoup plus considérable, parce qu'il se détruirait dans l'eau provenant tant du corps organique que de l'acide nitrique lui-même entré en combinaison.

Si l'acide nitrique employé contient de l'acide nitreux, ce dernier entre de préférence en combinaison avec l'oxyde organique, parce qu'il a moins d'affinité pour l'eau que l'acide nitrique. On obtient ainsi un mélange de nitrate et de nitrite. Si l'on y met ensuite une nouvelle quantité du corps organique dans l'acide décanté, on obtient le nitrate seul. La poudre-coton, contenant non-seulement du coton, mais toutes les matières constitutives de la fibre ligneuse (lignine), est un exemple généralement connu des combinaisons de ce genre.

2° Beaucoup de substances organiques, traitées à chaud par l'acide nitrique étendu, produisent, avec dégagement de gaz acide carbonique, d'oxyde nitrique et d'eau, des oxydes nouveaux susceptibles de se combiner avec l'acide nitrique. Il se forme souvent, au commencement de l'opération, un halide qui est ou détruit ou transformé par suite de l'opération.

Sans doute, il serait plus méthodique de traiter ici particulièrement des halides nitriques et nitreux; mais, dans les sections précédentes, le radical organique dominait chaque groupe, tandis qu'ici nous n'aurions pour guide que l'acide, dans la variété très-grande des oxydes organiques. Après avoir indiqué sommairement la nature de ces combinaisons, j'ai cru devoir en renvoyer la description particulière à l'histoire des corps qui donnent naissance à chacun de ces produits de transformation. Le lecteur apprendra donc à les connaître successivement dans ce qui va suivre.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

II. BASES ORGANIQUES..... 1
Extraction des alcalis végétaux..... 3
Propriétés générales des alcaloïdes.... 5
1. Action de l'acide tartrique..... 8
2. Action des tannins, et particulièrement de l'acide gallotannique..... ib.
Sels doubles..... 10
Copules des alcalis végétaux..... 13
Transformations des alcaloïdes..... 14
1. Action de l'air..... ib.
2. Action des corps halogènes..... ib.
3. Action des acides. *a*. Acide sulfurique concentré..... 16
b. Acide nitrique..... ib.
c. Acide sulfurique associé aux oxydes. ib.
4. Action de l'hydrate potassique..... 17
5. Distillation sèche..... ib.
Usages des alcaloïdes..... ib.
Symboles..... ib.
Morphine..... 18
Sels morphiques..... 27
Chlorure morphique..... ib.
Chloroplatinate morphique..... 28
Iodure morphique..... ib.
Chlorure et iodure morphiques..... ib.
Rhodanure morphique..... ib.
Sulfate morphique. *a*. Sel neutre. *b*. Sur-sel..... ib.
Nitrate morphique..... ib.
Phosphate morphique..... ib.
Chlorate morphique..... 29
Carbonate morphique..... ib.
Croconate morphique..... ib.
Acétate morphique..... ib.
Méconate morphique..... ib.
Tartrate morphique..... ib.
Gallotannate morphique..... ib.
Aspartate morphique..... 30
Transformations de la morphine. 1. Action des corps halogènes..... ib.
2. Action de l'acide sulfurique..... ib.
3. Action de l'acide nitrique..... 32
4. Action des sels ferriques..... ib.
5. Action du chlorure platinique..... 33
Codéine..... ib.
Hydrate codéique..... 36
Sels de codéine..... ib.
Iodure codéique..... 37
Rhodanure codéique..... ib.
Iodate codéique..... ib.
Thébaïne..... ib.
Narcotine..... 39
Chlorure narcotique..... 43
Chlorure platinico-narcotique..... ib.
Sulfate narcotique..... ib.

Pages.

Nitrate narcotique..... 43
Acétate narcotique..... 44
Tartrate narcotique..... ib.
Combinaison de la narcotine avec les bases inorganiques..... ib.
Transformations de la narcotine. 1. Action du chlore..... 45
2. Acide nitrique..... 46
3. Action de l'acide sulfurique associé aux suroxydes..... ib.
Cotarnine..... 47
Sels de cotarnine..... 49
Chlorure cotarnique..... ib.
Chlorure mercurico-cotarnique..... ib.
Chlorure platinico-cotarnique..... ib.
Chlorure aurico-cotarnique..... ib.
Acide apophyllique..... ib.
4. Action du chlorure platinique..... 52
5. Action de la chaleur..... 50
De quelques alcaloïdes de l'opium, dont la connaissance est moins certaine.... 53
Sels de narcéine..... 56
Pseudomorphine..... 57
Porphyroxine..... 58
Strychnine..... 60
Sels strychniques..... 64
Chlorure (chlorhydrate) strychnique.. ib.
Chlorure platinico-strychnique..... 65
Iodure strychnique..... ib.
Cyanure strychnique..... ib.
Rhodanure strychnique..... ib.
Sulfates strychniques. 1. Sulfate neutre. ib.
2. Bisulfate strychnique..... 66
Sulfate strychnico-cuivrique..... ib.
Nitrates strychniques. 1. Sel neutre.... ib.
2. Binitrate strychnique..... ib.
Phosphate strychnique..... ib.
Iodate strychnique..... 67
Carbonate strychnique..... ib.
Croconate strychnique..... ib.
Oxalate strychnique..... ib.
Gallotannate strychnique..... ib.
Sulfhydrate strychnique..... ib.
Transformations de la strychnine. 1. Action du chlore..... ib.
2. Action des acides. *a*. Acide sulfurique concentré..... 68
b. Acide sulfurique associé aux suroxydes..... ib.
c. Mélange d'acide sulfurique étendu et de chlorate potassique..... 69
Strychnate potassique..... ib.
Strychnate cuivrique..... ib.
Sel ferrique..... ib.
d. Contact avec l'acide nitrique en ex-

Pages.
cès. 69
3. Action de l'hydrate potassique. . . . . ib.
Brucine. 70
Sels bruciques. 74
Chlorure brucique . . . . . ib.
Chlorure platinico-brucique. . . . . ib.
Iodure brucique. . . . . ib.
Sesquiiodure brucique. . . . . ib.
Rhodanure brucique. . . . . ib.
Sulfates bruciques. 1. Sel neutre. 75
2. Sulfate acide. . . . . ib.
Nitrates bruciques. 1. Sel neutre. . . . . ib.
2. Sursel. . . . . ib.
Phosphates bruciques. *a*. Sel neutre. . . ib.
b. Bisel. . . . . ib.
Iodate brucique. 76
Oxalate brucique. . . . . ib.
Acétate brucique. . . . . ib.
Tartrate brucique. . . . . ib.
Picrotoxate brucique. . . . . ib.
Transformations de la brucine. 1. Action de l'oxygène. . . . . ib.
2. Action du chlore. . . . . ib.
3. Action des acides. *a*. Acide sulfurique concentré. . . . . ib.
b. Acide sulfurique associé au suroxyde plombique. . . . . ib.
Corps soluble dans l'alcool concentré bouillant. 77
Corps insoluble dans l'alcool concentré bouillant. . . . . ib.
c. Action de l'acide nitrique. . . . . ib.
Quinine et cinchonine. 79
1. Alcool. . . . . ib.
2. Acides étendus. . . . . ib.
3. Emploi des alcalis et des acides. . . . 80
Quinine. 82
Sels quiniques. 85
Chlorures quiniques. *a*. Soussel. 86
Chlorure mercurico-quinique. . . . . ib.
Chlorure platinico-quinique. . . . . ib.
Iodure quinique. 87
Biiodure ammonique. . . . . ib.
Cyanure ferroso-quinique. . . . . ib.
Rhodanure quinique. 88
Sulfates quiniques. 1. Soussel. . . . . ib.
2. Sel neutre. . . . . ib.
1. Sulfate cinchonique. . . . . ib.
2. Gypse, acide borique, magnésie, craie, etc. 89
3. Acide margarique et acide stéarique. ib.
4. Mannite, amidon, sucre. . . . . ib.
5. Salicine. . . . . ib.
Sulfate ferrico-quinique. . . . . ib.
Hyposulfate quinique. . . . . ib.
Nitrate quinique . . . . . ib.
Phosphates quiniques. *a*. Sel neutre. . . 90
b. Soussel. . . . . ib.
Chlorate quinique. . . . . ib.
Iodates quiniques. *a*. Soussel. . . . . ib.
Arséniate quinique. . . . . ib.
Carbonate quinique. . . . . ib.
Croconate quinique. 91
Oxalates quiniques. *a*. Soussel. . . . . ib.
Formiate quinique. . . . . ib.
Tartrate quinique. . . . . ib.

Pages.
Acétate quinique. 91
Citrate quinique. . . . . ib.
Lactate quinique. . . . . ib.
Gallate quinique. . . . . ib.
Kinotannate quinique. . . . . ib.
Kinate quinique. 92
Valérianate quinique. . . . . ib.
Achilléate quinique. 93
Aspartate quinique. . . . . ib.
Nitropicrate quinique. . . . . ib.
Transformations de la quinine. 1. Action du chlore. . . . . ib.
Thallé̂ioquine. 94
Rusioquinine. . . . . ib.
Mélanoquine. . . . . ib.
2. Action de l'acide sulfurique. *a*. Acide sulfurique concentré. 95
b. Acide sulfurique étendu, associé au suroxyde plombique. . . . . ib.
3. Action de la chaleur. . . . . ib.
a. Quinine, quinoïdine. 96
Cinchonine. 98
Sels cinchoniques. 99
Chlorures cinchoniques. *a*. Soussel. . . . 100
Chlorure mercurico-quinique. . . . . ib.
Chlorure platinico-cinchonique. . . . . ib.
Iodure cinchonique basique. . . . . ib.
Sel double de chlorure mercurique et d'iodure cinchonique. . . . . ib.
Sel double de cyanure mercurique et d'iodure cinchonique. . . . . ib.
Biiodure cinchonique. . . . . ib.
Rhodanure cinchonique. . . . . ib.
Sulfates cinchoniques. *a*. Soussel. . . . . ib.
b. Sulfate neutre. . . . . ib.
Hyposulfate cinchonique. 101
Nitrate cinchonique. . . . . ib.
Phosphate cinchonique. . . . . ib.
Chlorate cinchonique. . . . . ib.
Iodate cinchonique. . . . . ib.
Arséniate cinchonique. . . . . ib.
Carbonate cinchonique. . . . . ib.
Croconate cinchonique. . . . . ib.
Oxalate cinchonique. . . . . ib.
Tartrate cinchonique. . . . . ib.
Formiate cinchonique. . . . . ib.
Acétate cinchonique. 102
Gallotannate cinchonique. . . . . ib.
Gallate cinchonique. . . . . ib.
Kinate cinchonique. . . . . ib.
Nitropicrate cinchonique. . . . . ib.
Transformations de la cinchonine. . . . . ib.
1. Action du chlore et du brome. . . . . ib.
2. Action de l'acide sulfurique. *a*. Acide sulfurique concentré. 103
b. Acide sulfurique étendu . . . . . ib.
3. Distillation sèche avec l'hydrate potassique. . . . . ib.
Aricine (quinovatine). 104
Sels aricines. 105
Chlorure aricine. . . . . ib.
Chlorure platinico-aricine. . . . . ib.
Sulfates aricines. *a*. Soussel. 106
Quelques autres alcaloïdes, moins bien connus, extraits des écorces de quinquina. *Paricine*. . . . . ib.

Pages.
Pitoyine..... 107
Carthagine..... ib.
Blanquinine..... 108
Vératrine..... ib.
Sels vératriques..... 110
Chlorure vératrique..... 111
Sulfate vératrique..... ib.
Tartrate vératrique..... ib.
Sabadilline..... ib.
Yervine..... 113
Sels yerviques..... 114
Colchicine..... 115
Delphine..... 116
Chlorure delphique..... 119
Staphisain..... ib.
Émétine..... 120
Sels émétiques..... 122
Violine..... ib.
Solanine..... 123
Sels solaniques..... 127
Chlorure solanique..... ib.
Chlorure platinico solanique..... ib.
Iodure solanique..... ib.
Biiodure solanique..... ib.
Cyanure solanique..... ib.
Cyanure ferroso-solanique..... 128
Sulfate solanique..... ib.
Nitrate solanique..... ib.
Phosphate solanique..... ib.
Chromate solanique..... ib.
Oxalate solanique..... ib.
Formiate solanique..... ib.
Acétate solanique..... ib.
Tartrate solanique..... ib.
Uvate solanique..... ib.
Malate solanique..... ib.
Citrate solanique..... ib.
Succinate solanique..... ib.
Benzoate solanique..... ib.
Gallate solanique..... 129
Gallotannate solanique..... ib.
Transformations de la solanine..... ib.
Corydaline..... ib.
Chlorure..... 131
Curarine..... 132
Aconitine..... 134
Daturine..... 135
Atropine..... 137
Sels atropiques..... 141
Chlorure atropique..... ib.
Chlorure platinico-atropique..... ib.
Chlorure aurico-atropique..... 142
Biiodure atropique..... ib.
Sulfate atropique..... ib.
Nitrate atropique..... ib.
Tartrate atropique..... ib.
Acétate atropique..... ib.
Gallotannate atropique..... ib.
Transformations de l'atropine. 1. Action de l'air..... ib.
2. Action du chlore..... ib.
3. Action des acides. *a*. Acide sulfurique concentré..... ib.
4. Hydrate potassique..... 143
Hyoscyamine..... ib.
Chéline et *chélidine*..... 145

Pages.
Chéline..... 146
Sels chéliques..... 148
Chlorure chélique..... ib.
Chlorure platinico-chélique..... ib.
Sulfate chélique..... 149
Phosphate chélique..... ib.
Acétate chélique..... ib.
Chélidonate chélique..... ib.
Gallate chélidique..... ib.
Transformations de la chéline..... ib.
Chélidine..... 150
Sels chélidiques..... 151
Chlorure chélidique..... ib.
Chlorure platinico-chélidique..... ib.
Sulfate chélidique..... ib.
Nitrate chélidique..... ib.
Phosphate chélidique..... 152
Acétate chélidique..... ib.
Gallotannate chélidique..... ib.
Transformations de la chélidine..... ib.
Glaucine et *gaucine*..... ib.
Glaucine..... ib.
Acide chlorhydrique..... 153
Acide sulfurique..... 154
Acide phosphorique..... ib.
Transformations de la glaucine..... ib.
Gaucine..... ib.
Transformations de la gaucine..... 155
Théine (*caféine*)..... ib.
Sels théiques..... 160
Chlorure théique..... ib.
Chlorure platinico-théique..... ib.
Chlorure aurico-théique..... ib.
Sulfate théique..... 161
Gallotannate théique..... ib.
Transformations de la théine..... ib.
1. Action de l'acide nitrique..... ib.
Nitrothéine..... ib.
2. Hydrate barytique..... ib.
Théobromine..... 162
Sels bromiques..... 163
Chlorure théobromique..... ib.
Chlorure platinico-théobromique..... ib.
Chlorure mercurico-théobromique..... ib.
Nitrate théobromique..... ib.
Nitrate argentico-théobromique..... ib.
Gallotannate théobromique..... 164
Transformations de la théobromine..... ib.
Pélosine..... ib.
Jamaïcine..... 166
Surinamine..... ib.
Péréirine..... 167
Sels péréiriques..... ib.
Chlorure péréirique..... ib.
Bébirine et *Sépirine*..... 169
Bébirine..... 170
Sels bébiriques..... 171
Sépirine..... ib.
Harmaline et *Harmine*..... ib.
Harmaline..... 173
Sels harmaliques..... 176
Chlorure harmalique..... ib.
Chlorure platinico-harmalique..... ib.
Chlorure mercurico-harmalique..... ib.
Bromure harmalique..... ib.
Iodure harmalique..... ib.

Pages.
Cyanure harmalique..... 177
Cyanure ferroso-harmalique..... ib.
Cyanure ferrico-harmalique..... ib.
Rhodanure harmalique..... ib.
Sulfate harmalique..... ib.
Sulfite harmalique..... ib.
Nitrate harmalique..... 178
Phosphate harmalique..... ib.
Carbonate harmalique..... ib.
Oxalate harmalique..... ib.
Acétate harmalique..... ib.
Chromates harmaliques. *a.* Sel neutre.. ib.
b. Bisel..... 179
Sulfure harmalique..... ib.
Harmine..... 180
Sels harmiques..... 181
Chrysoharmine..... ib.
Porphyrrharmine..... ib.
Alcaloïdes retirés de l'eschholzia californica..... 182
1. Alcaloïde donnant des sels rouges. ib.
2. Alcaloïde incolore, soluble dans l'éther..... 183
3. Alcaloïde incolore, amer, soluble dans l'eau, devenant violet par l'acide sulfurique..... ib.
Berbérine et *Berbine*..... 184
Sels berbériques..... 187
Chlorure berbérique..... ib.
Chlorure platinico-berbérique..... ib.
Sulfate berbérique..... 188
Nitrate berbérique..... ib.
Nitrate argentico-berbérique..... ib.
Chlorate berbérique..... ib.
Chromate berbérique..... ib.
Acides végétaux..... 189
Acide gallotannique..... ib
Transformations de la berbérine. 1. Action de l'air..... ib.
2. Action du chlore..... ib.
3. Action de l'acide sulfurique concentré..... ib.
4. Action de l'acide nitrique concentré. ib.
5. Sursulfure ammonique..... ib.
6. Hydrate potassique..... 190
7. Distillation sèche..... ib.
Berbine (oxyacanthine)..... ib.
Nicotine..... 191
Sels nicotiques..... 195
Chlorure nicotique..... ib.
Chlorure mercurico-ammonique..... 196
Chlorure platinico-nicotique..... ib.
Biiodure nicotique..... ib.
Sulfate nicotique..... ib.
Phosphate nicotique..... ib.
Oxalate nicotique..... ib.
Tartrate nicotique..... ib.
Acétate nicotique..... ib.
Transformations de la nicotine..... 197
Conéine..... ib.
Sels conéiques..... 200
Chlorure conéique..... ib.
Chlorure mercurico-conéique..... 201
Chlorure platinico-conéique..... ib.
Sulfate conéique..... ib.
Nitrate conéique..... ib.

Pages.
Tartrate conéique..... 201
Acétate conéique..... ib.
Gallotannate conéique..... ib.
Transformations de la conéine..... ib.
ALCALOÏDES PRODUITS ARTIFICIELLEMENT..... 202
Aniline..... 204
Sels aniliques..... 208
Chlorure anilique..... 209
Chlorure mercurico-anilique..... ib.
Chlorure cuivrique..... 210
Chlorure stanneux *et* chlorure antimonique..... ib.
Chlorure platinico-anilique..... ib.
Iodure anilique..... ib.
Acide cyanhydrique..... 211
Fluorure silico-anilique..... ib.
Sulfate anilique..... ib.
Sulfite anilique..... ib.
Nitrate anilique..... ib.
Phosphates aniliques. *a.* Sel neutre. ... 212
b. Bisel..... ib.
c. [a]Phosphate (pyrophosphate) anilique. ib.
d. [b]Phosphate..... 213
Arséniate anilique..... ib.
Oxalate anilique..... ib.
Acétate anilique..... ib.
Tartrate anilique..... ib.
Gallotannate anilique..... ib.
Picronitrate anilique..... ib.
Transformations de l'aniline..... 214
1. Action des corps halogènes. *a.* Action du chlore..... ib.
b. Action du brome..... ib.
c. Action du chlorure cyanique..... ib.
d. Action du fluorure silicique..... 215
2. Action des acides oxydants. *a.* Acide nitrique..... ib.
b. Acide chloreux..... ib.
c. Acide chlorique..... ib.
d. Action de l'acide chromique..... 216
e. Permanganate potassique..... ib.
3. Action du potassium..... ib.
4. Distillation sèche des sels aniliques. *a.* Oxalate anilique..... ib.
Oxanilinamide..... 217
Transformations de l'oxanilinamide. 1. Action du brome..... 218
2. Acide sulfurique concentré..... ib.
3. Acide nitrique..... ib.
4. Hydrate potassique fondu..... ib.
Formanilinamide..... ib.
Transformations de la formanilinamide. 219
b. Sulfate anilique..... ib.
Acide sulfanilinamique..... ib.
Sulfanilinamates..... 220
Sulfanilinamate sodique..... 221
Sulfanilinamate ammonique..... ib.
Sulfanilinamate barytique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel argentique..... ib.
Sel ammonique..... ib.
Transformations de l'acide sulfanilinamique. *a.* Action des corps halogènes. ib.
5. Aniline traitée par le biacichlorure benzoïque..... 223

Pages.
Benzanilinamide..... 222
6. Action du sulfide carbonique..... 223
7. Action de l'acide cyanhydrique.... ib.
Leucoline..... 224
Sels leucoliques..... 226
Chlorure leucolique..... ib.
Chlorure stannoso-leucolique..... ib.
Chlorure mercurico-leucolique..... ib.
Chlorure platinico-leucolique..... ib.
Chlorure antimonico-leucolique..... 227
Sulfate leucolique..... ib.
Nitrate leucolique..... ib.
Nitropicrate leucolique..... ib.
Oxalate leucolique..... ib.
Gallotannate leucolique..... ib.
Transformations de la leucoline..... ib.
Pyroline..... 228
Picoline..... 229
Sels picoliques..... 232
Chlorure picolique..... ib.
Chlorure platinico-picolique..... ib.
Chlorure mercurico-picolique..... ib.
Sulfate picolique..... 233
Nitrate picolique..... ib.
Oxalate picolique..... ib.
Transformations de la picoline. 1. Action des corps halogènes. *a*. Chlore.. ib.
b. Brome..... 234
2. Action de l'acide nitrique..... ib.
Odorine..... ib.
Sels odoriques..... 235
Chlorure odorique..... 236
Iodure ammonique..... ib.
Sulfate odorique..... ib.
Sulfite odorique..... ib.
Nitrate odorique..... ib.
Carbonate odorique..... ib.
Borate *et* benzoate odoriques..... ib.
Sels doubles odoriques..... 237
Chlorure cuprico-odorique..... ib.
Chlorure mercurico-odorique..... ib.
Chlorure platinico-odorique..... 238
Chlorure aurico-odorique..... ib.
Sulfate cuprico-odorique..... ib.
Acétate cuprico-odorique..... 239
Transformations de l'odorine. *a*. Chlore. ib.
b. Action de l'iode..... ib.
Animine..... ib.
Sulfate animique..... 240
Benzoate animique..... ib.
Chlorure animique..... ib.
Olanine..... ib.
Chlorure ferrico-olanique..... 241
Chlorure mercurico-olanique..... ib.
Chlorure aurico-olanique..... ib.
Chlorure platinico-olanique..... ib.
Ammoline..... 242
Fuscine..... 243
Bases organiques dans lesquelles l'ammoniaque est copulée avec $C^{12}H^{6}$, *ou avec des combinaisons de ce radical*... 244
A. Nilanine..... 245
Sels nilaniques..... 246
Chlorure nilanique..... ib.
Chlorure platinico nilanique..... ib.
Chlorure mercurico-nilanique..... 247

Pages.
Sulfate nilanique..... 247
Nitrate nilanique..... ib.
Phosphate nilanique..... ib.
Oxalate nilanique..... ib.
Tartrate nilanique..... ib.
Acétate nilanique..... ib.
Benzoate nilanique..... ib.
Transformations de la nilaline..... ib.
B. Chlornilanine (chloraniline)..... 248
Sels chlornilaniques..... 249
Chlorure chlornilanique..... ib.
Chlorure stannoso-chlornilanique..... 250
Chlorure mercurico-chlornilanique.... ib.
Chlorure platinico-chlornilanique..... ib.
Sulfate chlornilanique..... ib.
Nitrate chlornilanique..... ib.
Phosphate chlornilanique..... 251
Bioxalate chornilanique..... ib.
Transformations de la chlornilanine.
1. Action des corps halogènes..... ib.
2. Action des acides. *a*. Acide nitrique. ib.
b. Acide chlorhydrique..... ib.
3. Action des sels ferriques..... 252
4. Action du potassium..... ib.
5. Action de la chaux à une température élevée..... ib.
C. Bromnilanine..... ib.
D. Nitronilanine..... 253
Sels nitronilaniques..... 255
Chlorure nitronilanique..... ib.
Chlorure platinico-nitronilanique..... ib.
Bioxalate nitronilanique..... ib.
Transformations de la nitronilanine... ib.
Bibromnilanine..... 256
Sels bibromnilaniques..... 257
Toluidine..... ib.
Sels toluidiques..... 259
Chlorure toluidique..... ib.
Chlorure platinico-toluidique..... ib.
Chlorure platinico-toluidique..... 260
Chlorure palladoso-toluidique..... ib.
Sulfate toluidique..... ib.
Bioxalate toluidique..... ib.
Acide chromique..... ib.
Sels cuivriques..... ib.
Nitrate argentique..... ib.
Transformations de la toluidine. 1. Action du brome..... ib.
2. Action de l'acide nitrique..... ib.
3. Action du potassium..... ib.
Naphthalidine..... 261
Sels naphthalidiques..... 263
Chlorure naphthalidique..... ib.
Chlorure mercurico-naphthalidique.... ib.
Chlorure platinico-naphthalidique.... ib.
Sulfate naphthalidique..... ib.
Pyrophosphate naphthalidique..... ib.
Phosphate naphthalidique..... 264
Oxalate naphthalidique..... ib.
Transformations de la naphthalidine.
1. Action du chlore..... ib.
2. Action de l'acide nitrique..... ib.
Naphthidine..... ib.
Sels naphthidiques..... 266
Chlorure naphthidique..... ib.
Chlorure mercurico-naphthidique.... ib.

Pages.
Chlorure platinico-naphthidique..... 266
Rhodanure naphthidique..... 267
Sulfate naphthidique..... ib.
Acide nitrique..... ib.
Phosphate naphthidique..... ib.
Oxalate naphthidique..... ib.
Tartrate naphthidique..... ib.
Transformations de la naphthidine.
1. Action de l'air..... ib.
2. Action du chlore..... ib.
3. Acide nitrique et chlorate potassique. ib.
Furfurine..... ib.
Sels furfuriques..... 270
Chlorure furfurique..... ib.
Chlorure platinico-furfurique..... ib.
Chlorure mercurico-furfurique..... ib.
Nitrate furfurique..... ib.
Oxalates furfuriques..... ib.
Acétate furfurique 271
Transformations de la furfurine..... ib.
Picramine..... ib.
Sels picramiques..... 273
Chlorure picramique..... ib.
Chlorure platinico-picramique..... ib.
Sulfate picramique..... ib.
Nitrate picramique..... ib.
Acétate picramique..... ib.
Transformations de la picramine. 1. Action des corps halogènes..... ib.
2. Acide nitrique..... ib.
3. Distillation sèche..... ib.
Lophine..... 274
Sels lophiques..... 275
Chlorure lophique..... ib.
Chlorure platinico-lophique..... 276
Sulfate lophique..... ib.
Nitrate lophique..... ib.
Transformations de la lophine. 1. Action du brome ..... ib.
2. Action de l'acide nitrique..... ib.
Rhodalline (thiosinammine)..... 277
Sels rhodalliques..... 279
Chlorure rhodallique..... ib.
Chlorure platinico-rhodallique..... ib.
Sulfate cuprico-rhodallique..... ib.
Chlorure mercurico-rhodallique..... ib.
Chlorure argentico-rhodallique..... ib.
Nitrate argentico-rhodallique..... 280
Transformations de la rhodalline. 1. Action de l'eau de baryte..... ib.
2. Action des oxydes mercurique ou plombique..... ib.
Sinammine..... 281
Sels sinammiques..... 282
Chlorure sinammique..... ib.
Chlorure platinico-sinammique..... ib.
Chlorure mercurique..... 283
Oxalate sinammique..... ib.
Gallotannate sinammique..... ib.
Sulfhydrate sinammique..... ib.
Transformations de la sinammine. 1. Action de l'acide chlorhydrique..... ib.
2. Action de la chaleur..... ib.
Sinapoline..... 284
Sels sinapoliques..... 285
Thialdine..... 286
Chlorure thialdique..... 288
Nitrate thialdique..... ib.
Sélenaldine..... 289
PRINCIPES VÉGÉTAUX ENCORE TROP PEU CONNUS POUR ÊTRE CLASSÉS AU NOMBRE DES ALCALOÏDES. — *Ménispermine* et *Paraménispermine*..... 292
Ménispermine..... 293
Paraménispermine..... ib.
Cicutine..... 294
Chærophylline..... ib.
Cynapine..... 295
Crotonine..... ib.
Buxine..... ib.
Eupatorine..... 296
Apiline..... ib.
Fagine..... 297
Hedérine..... 298
PRINCIPES VÉGÉTAUX NEUTRES..... 301
HALIDES..... 302
PREMIÈRE CLASSE D'HALIDES. — *Matières grasses*. — A. Combinaisons de l'oxyde lipylique avec les acides..... 304
A. ACIDES GRAS, NON SUSCEPTIBLES DE SE VOLATILISER PAR LA DISTILLATION AVEC L'EAU. — *Acide margarique* (acidum margaricum)..... 308
Margarates..... 311
Margarates potassiques. *a*. Sel neutre.. 312
b. Bimargarate potassique..... 313
Margarate sodique. *a*. Sel neutre..... ib.
b. Bimargarate sodique..... 314
Margarates ammoniques. *a*. Sel neutre. ib.
b. Bisel..... 315
Margarates terreux et métalliques..... ib.
Margarate plombique. *a*. Sel neutre.. 316
b. Sel acide..... ib.
Margarate sous-plombique..... ib.
Transformations de l'acide margarique.
1. Action des corps halogènes..... 317
2. Action de l'acide sulfurique concentré..... ib.
1. Décomposition dans l'eau froide.... 318
Acide paramargarique (acidum paramargaricum)..... 319
Paramargarates..... ib.
Oxydes terreux et métalliques..... 320
2. Décomposition par l'eau bouillante. ib.
Acide piotique..... ib.
Piotates..... 321
Acide paramargarico-piotique..... ib.
Paramargarico-piotates..... 322
3. Action de l'acide nitrique..... ib.
4. Action du suroxyde plombique pure. ib.
Acide surmargarique (acidum supermargaricum)..... ib.
5. Action de l'ammoniaque caustique.. 323
6. Effet de la distillation sèche avec la chaux caustique..... 324
Margarone..... 325
7. Acide phosphorique anhydre..... ib.
Margarane..... 326
Acide stéarique (acidum stearicum).... 327
Stéarates..... 331
Stéarates potassiques. *a*. Sel neutre... ib.
b. Bistéarate potassique..... 332

Pages.
Stéarates sodiques. *a.* Sel neutre..... 333
b. Bistéarate sodique..... 334
Stéarate ammonique..... *ib.*
Stéarates barytique, strontique et calcique..... 335
Stéarates plombiques. *a.* Sel neutre... *ib.*
b. Bistéarate plombique..... *ib.*
Stéarates métalliques..... 336
Transformations de l'acide stéarique.. *ib.*
1. Action de l'acide sulfurique..... *ib.*
2. Action de l'acide nitrique..... *ib.*
3. Action du suroxyde plombique brun. *ib.*
4. Action de la distillation sèche..... 337
5. Distillation avec la chaux caustique. 338
Stéarone..... *ib.*
6. Acide phosphorique anhydre..... *ib.*
Acide oléique (acidum oleicum)..... 340
Oléates..... 345
Oléates potassiques. *a.* Sel neutre..... 346
b. Bioléate..... 347
Oléate sodique..... *ib.*
Oléate ammonique..... *ib.*
Oléate barytique..... 348
Oléates plombiques. *a.* Sel neutre.... *ib.*
b. Bisel..... 349
Oléate argentique..... *ib.*
Transformations de l'acide oléique.... *ib.*
1. Oxydation à l'air..... *ib.*
a. Transformations de l'acide oléique à la température ordinaire..... 350
Acide olanique..... *ib.*
Olanates..... *ib.*
b. Transformations de l'acide oléique à l'air..... *ib.*
Acide olénique..... 352
2. Action des corps halogènes..... *ib.*
3. Action de l'acide sulfurique concentré..... *ib.*
a. Action de l'eau à la température ordinaire..... *ib.*
Acide oléonique..... *ib.*
Oléonates..... 353
b. Décomposition par l'eau bouillante. *ib.*
Acide paraoléonique..... *ib.*
Paraoléonates..... 354
Acide sulfoléonique..... *ib.*
Oléène..... 355
Élaène..... *ib.*
4. Action de l'acide nitreux et de l'acide sulfureux..... 356
Acide élaïdique..... 357
Élaïdates..... 358
Élaïdate potassique *et* élaïdate sodique. *ib.*
Élaïdate ammonique..... 359
Terres et oxydes métalliques..... *ib.*
Transformations de l'acide élaïdique.. *ib.*
5. Hydrate potassique..... 360
Acide éléique..... *ib.*
Éléates..... 361
Éléate sodique..... *ib.*
Éléate barytique..... *ib.*
Éléate argentique..... *ib.*
6. Distillation avec la chaux anhydre.. 362
7. Distillation sèche..... *ib.*
Acide pyroléique (acide sébacique).... *ib.*
Pyroléates..... 364
Pyroléate potassique..... 364
Pyroléate sodique..... 365
Pyroléate ammonique..... *ib.*
Pyroléate calcique..... *ib.*
Pyroléate ferrique..... *ib.*
Pyroléate plombique..... *ib.*
Pyroléate cuivrique..... *ib.*
Pyroléate mercureux..... *ib.*
Pyroléate argentique..... *ib.*
8. Transformations de l'acide oléique par l'acide nitrique..... 366
A. Acides qui, pendant la décomposition de l'acide oléique par l'acide nitrique, restent dans la cornue..... 368
Acide sitique (acidum siticum)..... *ib.*
Sitates..... 371
Sitate potassique. *a.* Sel neutre. *b.* Bisel. *ib.*
Sitate sodique..... *ib.*
Sitate plombique..... *ib.*
Sitate cuivrique..... *ib.*
Sitate argentique..... 373
Transformations de l'acide sitique..... *ib.*
Action du chlore..... *ib.*
Acide sulfurique concentré..... *ib.*
Acide nitrique..... *ib.*
Acide aboléique..... 374
Aboléates..... 377
Aboléate potassique..... *ib.*
Aboléate barytique..... *ib.*
Aboléate plombique..... 378
Aboléate cuivrique..... *ib.*
Aboléate argentique..... *ib.*
Transformations de l'acide aboléique.. *ib.*
Acide pimélique..... *ib.*
Pimélates..... 380
Acide adipique (acidum adipicum) et *Acide lipique* (acidum lipicum)..... *ib.*
Acide adipique..... 381
Adipates..... 382
Acide lipique..... *ib.*
Lipates..... 383
Acide apélaïque (acidum apelaïcum)... *ib.*
Apélaïates..... 384
B. Acides qui passent à la distillation, pendant le traitement de l'acide oléique par l'acide nitrique..... 385
Solution aqueuse..... 386
Acides oléagineux passés à la distillation..... *ib.*
Acide capronique (acidum caproïcum). 387
Capronates..... 389
Capronate potassique..... *ib.*
Capronate sodique..... 390
Capronate ammonique..... *ib.*
Capronate barytique..... *ib.*
Capronate strontique..... *ib.*
Capronate calcique..... *ib.*
Capronate argentique..... 391
Acide capranique (acidum capranicum) et *Acide caprinique* (acidum caprinicum)..... *ib.*
Capranates à base alcaline..... 392
Capranate barytique..... *ib.*
Capranate argentique..... 393
Caprinates..... *ib.*
Caprinate barytique..... *ib.*

Pages.
Acide pélargonique..... 393
Acide linolique (acidum linolicum).... 395
Acide anacardique (acidum anacardicum)..... 397
Anacardates..... 400
Anacardate potassique..... ib.
Anacardate ammonique..... ib.
Anacardate calcique..... ib.
Anacardate barytique..... 401
Anacardate ferrique..... ib.
Anacardate ferreux..... ib.
Anacardates cobaltique *et* niccolique.. ib.
Anacardate plombique..... ib.
Anacardate plombique uni à l'acétate plombique..... ib.
Anacardate argentique..... 402
Transformations..... ib.
Acide sulfurique concentré..... ib.
Acide nitrique..... 403
Acides de l'huile de ricin..... ib.
Acide ricinostéarique (acidum ricinostearicum)..... ib.
Acide ricinique..... 405
Ricinates..... 406
Ricinate magnésique..... ib.
Ricinate plombique..... ib.
Acide ricinoléique..... ib.
Ricinoléates..... 407
Acide ricinélaïdique (acidum ricinelaïdicum)..... ib.
Ricinélaïdates alcalins..... 409
Acide de l'huile de behen..... 410
Béhénates..... 411
Acide bénique (acidum benicum)..... ib.
Acide moringique (acidum moringicum). 412
Acide palmistéarique (acidum palmistearicum)..... ib.
Palmistéarates..... 414
Transformations de l'acide palmistéarique. 1. Action du chlore..... ib.
2. Application de la chaleur..... 415
Acide cocostéarique (acidum cocostearicum)..... 416
Cocostéarates..... 418
Acide myristéarique (acidum myristearicum)..... ib.
Myristéarates..... 419
Myristéarate potassique..... ib.
Myristéarate barytique..... ib.
Myristéarate plombique..... ib.
Myristéarate cuivrique..... ib.
Myristéarate argentique..... ib.
Transformations de l'acide myristéarique..... 420
Acide cocculostéarique (acidum cocculostearicum)..... ib.
Acide laurostéarique (acidum laurostearicum).... 421
Laurostéarates..... 422
B. Acides gras volatils qui passent avec les vapeurs d'eau pendant la distillation..... ib.
Acide cévadique (acidum cevadicum).. 423
Acide crotonique..... 424
Crotonates..... 425
Acide hircique (acidum hircicum)..... ib.

Pages.
C. *Oxyde lipylique*..... 426
Margarate lipylique (margarine)..... 427
Bimargarate lipylique..... 428
Stéarate lipylique (stéarine)..... 429
Oléate lipylique (oléine, élaïne)..... 431
Olanate lipylique (olanine)..... 432
Élaïdate lipylique (élaïdine)..... ib.
Ricistéarate lipylique (ricistéarine, margaritine de *Boudet*)..... 434
Ricinate *et* ricinoléate lipylique (ricinine et ricinoléine)..... ib.
Ricinélaïdate lipylique (ricinélaïdine, palmine de *Boudet*)..... ib.
Linoléate lipylique (linélaïne)..... 435
Palmistérate lipylique (palmistéarine, palmitine de *Frémy*)..... ib.
Cire du Japon..... 436
Coccostéarate lipylique (coccostéarine, coccine de *Brandes*)..... ib.
Myristéarate lipylique (myristéarine, myristine)..... 437
Cocculostéarate lipylique (cocculostéarine, stéarophanine de *Francis*)..... ib.
Laurostéarate lipylique (laurostéarine). 438
Butyrate lipylique..... 439
Valérianate lipylique..... 440
Transformations de l'oxyde lipylique.. 441
Glycérine..... ib.
Acide glycérisulfurique..... 445
Glycérisulfate calcique..... 446
Acide glycériphosphorique..... ib.
Glycériphosphates..... 447
Glycériphosphate calcique..... ib.
Glycériphosphate plombique..... 448
Glycéritartrique *et* glycériracémique.. ib.
Sel potassique..... 449
Transformations de la glycérine. 1. Aux dépens de l'air..... 450
2. Action des corps halogènes..... 451
3. Action des acides oxydants..... 452
Acide sulfurique..... ib.
4. Chauffée avec de l'hydrate potassique..... ib.
5. Distillation sèche..... ib.
Acrol..... 453
Transformations de l'acrol. α. Par la conservation..... 456
β. Effet de l'oxydation..... 457
Acide acronique (acidum acronicum).. ib.
Acronates..... 460
Acronate sodique..... ib.
Acronate barytique..... 461
Acronate plombique..... ib.
Acronate argentique..... ib.
Transformations de l'acide acronique.. ib.
γ. Acrol en contact avec les corps halogènes..... ib.
δ. Action des acides. Acide sulfurique concentré..... 462
ε. Action du nitrate argentique..... ib.
ζ. Solution concentrée d'hydrate potassique..... ib.
η. Ammoniaque caustique..... 463
D. Huiles grasses naturelles..... ib.
Transformations des huiles. 1. Action de l'air..... 469

Pages.
2. Action du soufre..... 470
3. Action des corps halogènes..... 472
4. Action de l'acide sulfurique..... ib.
5. Action de l'acide nitrique..... ib.
6. Hydrates des fortes bases salifiables. ib.
7. Distillation sèche..... 473
Composition élémentaire des huiles.... 474
A. *Huiles liquides non siccatives*..... 475
Huile d'olive..... ib.
Huile d'amande..... 477
Huile de navette..... 478
Huile de colza..... ib.
Huile de moutarde..... ib.
Huile des noyaux de prunes (prunus domestica, L.)..... ib.
Huile de faîne..... ib.
Huile de noisette..... 479
Huile de béhen..... ib.
B. *Huiles liquides siccatives*..... ib.
Huile de lin..... ib.
Transformations de l'huile de lin. 1. Action prolongée de l'air..... 480
2. Action de l'acide nitrique..... 481
3. Alcalis caustiques..... 482
4. Distillation sèche..... ib.
Huile de noix..... 486
Huile de chènevis..... 487
Huile d'œillet..... ib.
Huile de madia..... ib.
Huile de ricin..... 488
Transformations de l'huile de ricin. 1. Action de la distillation sèche..... 489
Acide aporicique..... 490
Ricinal..... ib.
Pararicinal..... 492
2. Alcalis caustiques..... 493
3. Alcool anhydre..... ib.
Huile de croton..... 494
Huile de belladone (atropa belladonna)..... 495
Huile de tabac (nicotiana tabacum).. ib.
Huile de fleur de soleil (helianthus annuus)..... ib.
Huile de pinus abies..... ib.
Huile de pinus sylvestris..... 496
Huile de raisin (vitis vinifera)..... ib.
Poids spécifique, couleur et propriétés siccatives des huiles..... 497
Fluidité et point de congélation des huiles..... 498
Combustibilité des huiles..... 499
C. *Huiles solides. Graisse végétale*... 500
Beurre de cacao..... ib.
Huile de palmier..... ib.
Beurre de cocos..... 501
Suif de piney..... ib.
Huile ou beurre de noix muscade... 502
Cire d'ocuba ou de bicuiba..... 504
Huile de laurier..... ib.
Graisse ou cire de myrica..... ib.
Savons..... 505
1. Savon vert..... ib.
2. Savon dur..... 507
3. Savon d'oxyde plombique *et* savons insolubles..... 511
Savons de baryte, de strontiane et de chaux..... 512
Savon de magnésie..... 513
Savon d'alumine..... ib.
Savon d'oxyde manganeux..... ib.
Savon d'oxyde zincique..... ib.
Savon d'oxyde ferrique..... ib.
Savon d'oxyde cobaltique..... ib.
Savon d'oxyde cuivrique..... ib.
Savon ou emplâtre d'oxyde bismuthique..... 514
Savon ou emplâtre d'oxyde mercurique..... ib.
Savon d'oxyde argentique..... ib.
Savon d'oxyde aurique..... ib.
1. *Oxyde cétilique et ses combinaisons*. ib.
Acides du blanc de baleine..... 515
Acide cétique..... ib.
Cétates..... 518
Cétate potassique..... ib.
Cétate sodique..... ib.
Sels barytique, calcique, magnésique, etc. ib.
Cétate argentique..... ib.
Oxyde cétylique..... 519
Cétate cétylique, cétine..... 520
Cétinélaïate cétylique, cétinélaïne..... 521
Bisulfate cétylique, acide cétylosulfurique..... ib.
Sels doubles du sulfide carbonique avec l'oxyde cétylique..... 522
Sulfocarbonate potassico-cétylique.... ib.
Chlorure cétylique..... 524
Transformations de l'oxyde cétylique.. 525
Éthal..... ib.
Éthalol..... 527
2. Distillation sèche du cétate cétylique. 528
3. Cétine..... ib.
Huiles grasses des baleines..... 529
1. Huile de baleine..... ib.
a. Stéarine..... 530
b. Élaïne..... ib.
2. Graisse de dauphin..... ib.
a. Delphinus phocœna..... ib.
b. Delphinus globiceps..... 531
3. Graisse du cachalot à bec (balæna rostrata)..... 532
III. Cires..... 534
Cire d'abeilles..... 535
Cérine..... 539
Céraïne..... 540
Kérine..... 542
Kérétaïne..... 544
Cire de Chine..... 545
Cire de palmier..... 546
Cire de carnauba..... 548
Cire de canne à sucre..... ib.
Cire d'andaquie (cera de los andaquies). 550
Cire du lait de l'arbre à vache..... ib.
Table des acides et des bases des corps gras et des cires..... 552
Éthers..... 553
1. *Éthyl et composés éthyliques*..... 554
Oxyde éthylique et éther..... 562
Éther (éther sulfurique, oxyde étylique indifférent ou neutre)..... ib.
Transformations de l'éther. 1. Au contact de l'air..... 574

Pages.
2. Action des corps halogènes..... 574
3. Action de l'acide sulfurique concentré..... ib.
4. Acide nitrique..... 575
5. Action de l'acide chlorhydrique.... ib.
6. Action d'une température un peu élevée..... ib.
Combinaisons de l'oxyde éthylique.... 576
Sulfate éthylique..... 578
Bisulfate éthylique..... ib.
Sulfate éthylo-potassique..... 581
Sulfate éthylo-sodique..... ib.
Sulfate éthylo-ammonique..... 582
Sulfate éthylo-lithique..... ib.
Sulfate éthylo-barytique..... ib.
Sulfate éthylo-strontique..... 583
Sulfate éthylo-calcique..... ib.
Sulfate éthylo-magnésique..... 584
Sulfate éthylo-aluminique..... ib.
Sulfate éthylo-manganeux..... ib.
Sulfate éthylo-ferreux..... ib.
Sulfate éthylo-ferrique..... ib.
Sulfate éthylo-cobaltique..... ib.
Sulfate éthylo-niccolique..... 585
Sulfate éthylo-zincique..... ib.
Sulfate éthylo-plombique..... ib.
Sulfate éthylo-cadmique..... ib.
Sulfate éthylo-cuivrique..... ib.
Sulfate étylo-mercurique..... 586
Sulfate éthylo-argentique..... ib.
Sulfate éthylo-uraneux..... ib.
Sulfate éthylo-uranique..... ib.
Transformations du bisulfate éthylique et de ses sels doubles par la distillation sèche..... 587
Sulfate d'oxyde éthylique et d'éthérole. ib.
Éthérole et éthérine..... 589
Huile douce du vin..... ib.
Acide éthuminosulfurique..... 592
Acides sulfuriques copulés d'oxyde éthylique, ou d'éther et d'éthérol..... 593
Quadrisulfate d'éthérol (acide carbylosulfurique)..... 594
Acide éthérobisulfurique (acide éthionique)..... 596
Éthérobisulfate potassique (éthionate).. 597
Éthérobisulfate sodique..... 598
Éthérobisulfate ammonique..... ib.
Éthérobisulfate barytique..... ib.
Sel calcique..... ib.
Acide éthérosulfurique..... ib.
Éthérosulfate (iséthionate) potassique.. 600
Éthérosulfate (iséthionate) ammonique. ib.
Éthérosulfate (iséthionate) barytique.. ib.
Éthérosulfate (iséthionate) plombique.. ib.
Éthérosulfate (iséthionate) cuivrique... 601
Éthérosulfate (iséthionate) argentique.. ib.
Acide sulfurique copulé problématique. ib.
Sulfite éthylique..... 602
Nitrate éthylique (éther nitrique)..... 604
Nitrite éthylique (éther nitreux, naphthe de nitre)..... 605
Transformations du nitrite éthylique.
1. A température élevée..... 611
2. Aux dépens de l'air et de l'eau..... ib.
3. Action de l'hydrate potassique..... 612

Pages.
Phosphate éthylique..... 612
Acide éthérophosphorique (acide phosphovinique)..... ib.
Éthérophosphates..... 614
Éthérophosphate potassique..... ib.
Éthérophosphate sodique..... ib.
Éthérophosphate barytique..... ib.
Éthérophosphate strontique..... 615
Éthérophosphate calcique..... ib.
Éthérophosphate plombique..... ib.
Éthérophosphate argentique..... ib.
Phosphite éthylique..... ib.
Biphosphite éthylique..... ib.
Phosphite éthylo-potassique..... 617
Phosphite éthylo-barytique..... ib.
Phosphite éthylo-plombique..... ib.
Phosphite éthylo-cuivrique..... ib.
Phosphoroxyde éthylique..... ib.
Perchlorate éthylique..... 618
Borate éthylique..... 619
Biborate éthylique (éther borique)..... ib.
Borate biéthylique..... 621
Silicates éthyliques..... 623
Silicate biéthylique..... ib.
Silicate sesqui-éthylique..... 625
Sursilicate éthylique..... ib.
Transformations des silicates éthyliques aux dépens de l'humidité de l'air..... 626
Acides du carbone combinés avec l'oxyde éthylique..... 627
Oxalate éthylique (éther oxalique)..... ib.
Bioxalate éthylique..... 630
Oxalate éthylo-potassique..... ib.
Transformations de l'oxalate éthylique.
1. Action du sodium..... 631
2. Hydrate potassique fondu..... 632
3. Ammoniate caustique..... ib.
Oxamate éthylique (oxaméthane de Dumas, oxamide d'éther de Mitscherlich). ib.
Trichloroxalate éthylique (chloracétate éthylique, Dumas)..... 633
Transformations du trichloroxalate éthylique par l'ammoniaque..... 634
Trichloroxamide..... ib.
Chlorocarbimate potassique..... 636
Chlorocarbimate ammonique..... ib.
Carbonate éthylique (éther carbonique). 637
Carbonate éthylo-potassique..... 638
Carbonate éthylo-chloracicarbonique, éther chlorocarbonique..... 639
Carbamate éthylique (uréthane de Dumas)..... 640
Urénocarbamate éthylique..... 642
Transformations de l'urénocarbamate éthylique. *a*. Distillation sèche..... 645
b. Hydrate potassique..... ib.
Acide urénocarbamique..... ib.
Urénocarbamate potassique..... 646
Urénocarbamate sodique..... ib.
Urénocarbamate barytique..... ib.
Urénocarbamate calcique..... 647
Carbochloro-carbamate éthylique..... ib.
Éthers métalliques..... 649
Éthers à acides contenant un radical composé..... ib.
Formiate éthylique..... ib.

Pages.
Bisulfoformiate éthylique..... 632
Acétate éthylique..... ib.
Tartrate éthylique..... 654
Bitartrate éthylique..... 655
Tartrate éthylo-potassique..... 656
Tartrate éthylo-sodique..... 657
Tartrate éthylo-ammonique..... ib.
Tartrate éthylo-barytique..... ib.
Tartrate éthylo-calcique..... ib.
Sel zincique..... ib.
Sel cuivrique..... ib.
Sel plombique..... ib.
Sel argentique..... ib.
Racémate éthylique neutre..... 658
Biracémate éthylique..... ib.
Racémate éthylo-potassique..... 659
Sel barytique..... ib.
Sel argentique..... ib.
Pyrotartrate éthylique..... ib.
Succinate éthylique (éther succinique).. 660
Transformations du succinate éthylique..... 661
Citrate éthylique (éther citrique)..... 662
Aconitate éthylique..... 664
Itaconate éthylique..... 665
Citraconate éthylique..... ib.
Malate éthylique..... ib.
Fumarate éthylique..... 666
Lactate éthylique..... ib.
Butyrate éthylique..... ib.
Chlorobutyrate éthylique..... 667
Kinate éthylique..... 668
Benzoate éthylique (éther benzoïque).. ib.
Transformations du benzoate éthylique.
a. Action du sodium..... 669
b. Hydrate potassique fondu..... 670
Spirate éthylique (éther spirique)..... ib.
Cinnamate éthylique (éther cinnamique)..... 671
Nitrocinnamate éthylique (éther nitrocinnamique)..... 672
Valérianate éthylique (éther valérianique)..... 673
Sabadillate éthylique..... ib.
Lécanorate éthylique (éther lécanorique)..... 674
Opianate éthylique (éther opianique).. 676
Mucate éthylique (éther mucique)..... ib.
Bimucate éthylique..... 679
Pyromucate éthylique (éther pyromucique..... 680
Chloropyromucate éthylique..... 681
Subérate éthylique..... 683
Camphorate éthylique..... 684
Bicamphorate éthylique..... ib.
Camphorate neutre éthylique..... 685
Dragonate éthylique..... 686
Chlorodragonate éthylique et bromodragonate éthylique..... 687
Dragonitrate éthylique..... 688
Naphthalate éthylique..... ib.
Nitralitate éthylique..... ib.
Margarate éthylique (éther margarique)..... 689
Bistéarate éthylique..... 690
Oléate éthylique (éther oléique)..... 691

Pages.
Élaïdate éthylique..... 691
Pyroléate éthylique (éther pyroléique). 692
Sitate éthylique (éther œnanthique de *Liebig* et *Pelouze*)..... ib.
Aboléate éthylique (œnanthylate éthylique de *Tilley*)..... 694
Adipate éthylique..... 695
Capronate éthylique..... ib.
Caprinate éthylique..... 696
Ricinélaïdate éthylique (éther palmitique)..... ib.
Béhénate éthylique..... ib.
Benate éthylique..... 697
Palmistéarate éthylique..... ib.
Palmitanate éthylique..... 698
Coccostéarate éthylique..... ib.
Bimyristéarate éthylique..... 699
Cocculostéarate éthylique..... ib.
Acrolate éthylique..... 700
Oxyde éthylo-potassique..... ib.
Éthyl..... ib.
Sulfure éthylique (éther sulfhydrique). 702
Sulfhydrate de sulfure éthylique (mercaptan)..... 704
Sulfure double d'éthyle et de potassium. 708
Sulfure double d'éthyle et de sodium.. ib.
Sulfure double d'éthyle et de plomb.. 709
Sulfure double d'éthyle et de cuivre... ib.
Sulfure d'éthyle et de mercure..... ib.
Sulfure double d'éthyle et d'argent.... 710
Sulfure double d'éthyle et d'or..... ib.
Sulfure double éthyloplatinique..... 711
Sulfocarbonate éthylique..... ib.
Combinaisons doubles de sulfocarbonate éthylique avec le carbonate éthylique..... 712
Bisulfocarbonate éthylique..... 714
Oxysulfocarbonate éthylopotassique... 717
Oxysulfocarbonate éthylosodique..... 718
Oxysulfocarbonate éthyloammonique.. 719
Oxysulfocarbonate éthylobarytique.... ib.
Oxysulfocarbonate éthylocalcique..... ib.
Oxysulfocarbonate éthylozincique..... 720
Oxysulfocarbonate éthyloplombique... ib.
Oxysulfocarbonate éthylocuivrique.... ib.
Sel mercurique..... 721
Oxysulfocarbonate éthylique neutre... ib.
Xanthélène..... 722
Bisulfure éthylique..... 723
Trisulfure éthylique (huile de Thiâl de *Zeise*)..... 725
Sulfacides copulés résultant de la combinaison de l'éthyl avec le soufre..... ib.
Acide sulféthylo-sulfureux..... ib.
Acide éthylo-bisulfosulfurique..... 726
Acide sulféthylo-sulfurique..... 727
Sulféthylo-sulfate potassique..... 728
Sel sodique..... ib.
Sel ammoniac..... 729
Sel barytique..... ib.
Sel potassique..... ib.
Sel magnésique..... ib.
Sel manganeux..... ib.
Sel ferreux..... ib.
Sel zincique..... ib.
Sel plombique..... 730

Pages.
Sel cuivrique..... 730
Sel argentique..... ib.
Séléniure éthylique..... ib.
Sélénhydrate éthylique..... ib.
Tellure éthylique..... 731
Combinaisons de l'éthyle avec les corps halogènes..... 732
Chlorure éthylique (éther chlorhydrique, éther de l'esprit de sel)..... ib.
Transformations du chlorure éthylique.
1. Action d'une température élevée.... 734
2. Action du chlore..... ib.
2. Action des acides. Acide sulfurique. ib.
4. Potasse caustique..... ib.
Bromure éthylique (éther bromhydrique..... 735
Iodure éthylique (éther iodhydrique)... 736
Transformations de l'iodure éthylique.. 738
Fluorure éthylique..... ib.
Cyanure éthylique (éther cyanhydrique)..... 739
Rhodanure éthylique (éther sulfocyanique, sulfocyanure éthylique)..... ib.
Transformations des éthers par les corps halogènes..... 740
Action du chlore sur l'éther. α. A la lumière diffuse (lumière du jour).... 743
β. A la lumière directe du soleil..... 744
Aci-quinquéchloride oxalique..... ib.
Produits de transformation. A. Action de la chaleur..... ib.
Acibichloride oxalique (chloraldéhyde, chlorure de chloroxethose de *Malaguti*). 745
Transformations de l'acibichloride oxalique. 1. Action de l'eau..... 746
2. Ammoniaque..... ib.
3. Phosphite hydrique..... ib.
4. Acide sulfurique concentré..... 747
B. Action du sulfure potassique..... ib.
Oxytrichlorure oxalique..... ib.
Transformations..... 748
Sulfite éthylique..... 749
Oxalate éthylique..... ib.
1. Action du gaz ammoniac..... 750
Propriétés de la chloroxalamide..... 751
2. Quadraci-quinquéchloride oxalique avec l'ammoniaque liquide..... 753
3. Quadri-quinquéchloride oxalique avec la potasse caustique..... 754
4. Alcool..... ib.
5. Distillation sèche..... ib.
Trichloroxalate éthylique sous l'influence du chlore. *a*. A la lumière directe du soleil..... ib.
b. A la lumière diffuse..... 755
Carbonate éthylique sous l'influence du chlore. *a*. A la lumière diffuse..... 756
b. Action du chlore à la lumière directe du soleil..... 757
1. Action de l'hydrate potassique dans l'eau..... 758
2. Action du gaz ammoniac..... ib.
3. Alcool concentré..... 762
Formiate éthylique avec le chlore..... 763
Oxalacibichloride carbacichlorique.... ib.
Acétate éthylique avec le chlore..... 764

Pages.
Succinate éthylique avec le chlore..... 765
1. Action de l'alcool..... 766
2. Action de l'hydrate potassique..... 768
3. Action du gaz ammoniac..... ib.
4. Ammoniaque liquide..... 770
5. Distillation sèche..... 771
Benzoate éthylique avec le chlore..... ib.
Camphorate éthylique avec le chlore... 772
Sitate éthylique avec le chlore..... 773
Acide chlorositique..... 774
Sulfure éthylique avec le chlore..... 775
Chlorure éthylique avec le chlore..... ib.
1. *Élayl et ses combinaisons*..... [illegible]
Chlorure élaylique..... 780
Transformations du chlorure élaylique.
1. Action de la chaleur..... 783
2. Potassium..... ib.
3. Hydrate potassique..... ib.
4. Action du gaz ammoniac..... ib.
5. Gaz chlore sec..... ib.
Oxychlorure élaylique (chloréthal).... ib.
Bromure élaylique..... 784
Iodure élaylique..... 785
Transformations de l'iodure élaylique.. 787
Sulfure élaylique..... ib.
Monosulfure élaylique..... ib.
Bisulfure élaylique..... 788
Quinquésulfure élaylique..... 789
Sulfhydrate élaylique..... ib.
Acide sulfélaylique..... 791
Sulfélaylate barytique..... 792
Combinaisons de l'élayl avec d'autres corps..... ib.
Élayure platinique..... 794
Élaylo-chlorure platineux..... 795
Sels doubles d'élaylo-chlorure platineux..... 798
Élaylo-chlorure platinoso-potassique... 799
Élaylo-chlorure platinoso-sodique..... 800
Élaylo-chlorure platinoso-ammonique.. ib.
Élaylo-chlorure platineux ammoniacal. ib.
3. *Combinaisons méthyliques*..... 801
Oxyde méthylique..... 802
Éther méthylique (éther ligneux, monohydrate de méthylène)..... ib.
Transformations de l'éther méthylique.
a. Action du chlore..... 803
b. Action de l'hydrate potassique solide..... ib.
Sulfate méthylique (sulfate de méthylène)..... ib.
Bisulfate méthylique (bisulfate de méthylène, acide sulfométhylique)..... 805
Sulfate méthylo-potassique..... 806
Sulfate méthylo-ammonique..... ib.
Sulfaminate méthylique..... ib.
Sulfate méthylo-barytique..... ib.
Sel calcique..... ib.
Sel plombique..... ib.
Acide sulfométhylique (acide isométhionique)..... ib.
Sulfite méthylique..... 807
Nitrate méthylique (nitrate de méthylène)..... ib.
Nitrite méthylique..... 808
Phosphate et arséniate..... ib.

Pages.
Hypochlorate méthylique..... 808
Borates méthyliques..... 809
Biborate méthylique..... ib.
Borate biméthylique..... 810
Silicate méthylique..... ib.
Oxalate méthylique (oxalate de méthylène)..... 811
Oxaminate méthylique (oxaméthylane). 812
Trichloroxalate méthylique..... ib.
Carbonate méthylique..... 813
Sel barytique..... ib.
Chlorocarbonate méthylique..... ib.
Carbamate méthylique (uréthylane).... 814
Urocarbamate méthylique (allophanate méthylique)..... ib.
Formiate méthylique (formiate d'oxyde de méthylène)..... 815
Formiate biméthylique (formal de *Kane*; formo-méthylal de *Dumas*)..... 816
Acétate méthylique (acétate de méthylène)..... 817
Succinate méthylique..... 820
Tartrate méthylique..... 821
Bitartrate méthylique..... ib.
Tartrate méthylc-potassique..... 822
Tartrate méthylo-barytique..... ib.
Tartrate méthylo-plombique..... 823
Sel argentique..... ib.
Racémate méthylique..... ib.
Biracémate méthylique..... ib
Citrate méthylique..... ib.
Butyrate méthylique..... 824
Benzoate méthylique..... 825
Spirate méthylique (acide gualthérique). ib.
Méthylospirate potassique..... 827
Méthylospirate sodique..... 828
Méthylospirate barytique..... ib.
Méthylospirates plombique, cuivrique et mercurique..... ib.
Bromospirate méthylique..... ib.
Chlorospirates méthyliques..... 830
Cinnamate méthylique..... 831
Valérianate méthylique..... ib.
Lécanorate méthylique..... 832
Mucate méthylique..... ib.
Subérate méthylique..... 833
Dragonate méthylique..... ib.
Bromodragonate méthylique..... 834
Chlorodragonate méthylique..... ib.
Dragonitrate méthylique..... ib.
Anilonitrate méthylique..... 835
Margarate méthylique..... ib.
Bistéarate méthylique..... ib.
Oléate méthylique..... 836
Élaïdate méthylique..... ib.
Capronate méthylique..... ib.
Capranate méthylique..... ib.
Oxyde méthylo-potassique..... ib.
Méthyl..... 837
Sulfure méthylique..... ib.
Sulfhydrate méthylique..... 838
Sulfocarbonate méthylique..... ib.
Oxysulfocarbonate méthylique..... 839
Bisulfure méthylique..... 840
Trisulfure méthylique..... 841
Chlorure méthylique (chlorhydrate de méthylène)..... 841
Bromure méthylique..... 843
Iodure méthylique (hydriodate de méthylène)..... 844
Fluorure méthylique (hydrofluate de méthylène)..... 845
Cyanure méthylique (hydrocyanate de méthylène)..... ib.
Sel jaune..... 846
Sel blanc..... ib.
Rhodanure méthylique..... ib.
Transformations des composés méthyliques par le chlore..... 847
Éther méthylique et chlore..... ib.
Oxalate méthylique avec le gaz chlore. 849
Transformations. Hydrate potassique.. 850
Gaz ammoniac..... ib.
Alcool de bois *et* alcool d'amyl..... ib.
Formiate méthylique avec chlore à la lumière directe du soleil..... ib.
Acétate méthylique avec chlore..... 852
Benzoate méthylique..... ib.
Sulfure méthylique..... ib.
Bisulfure méthylique..... ib.
Sulfocarbonate méthylique *et* brome.. ib.
Oxysulfocarbonate méthylique..... ib.
4. *Combinaisons de l'œnyl*..... 853
Oxyde œnylique (oxyde de mésityle, hydrate de mésitylène)..... 854
Oxyde œnylique *et* acide sulfurique... 856
Œnylosulfate calcique..... ib.
Œnylobisulfate calcique..... 857
Sel barytique..... ib.
Oxyde œnylique et acides du phosphore..... ib.
Œnylophosphate sodique..... 858
Acide hypoénylophosphoreux..... ib.
Hypoénylophosphite barytique..... ib.
Chlorure platinoso-œnylique..... 859
Œnyl..... 861
Chlorure œnylique (chlorure de mésityle)..... ib.
Iodure œnylique (iodure de mésityle).. 862
Transformations de l'oxyde œnylique.. 863
Œnole (mésitylène de *Kane*)..... ib.
Transformations de l'œnole. *a*. Par le gaz chlore..... 864
b. Action de l'acide nitrique..... 865
Combinaisons de l'amyl..... 866
Oxyde amylique..... 867
Bisulfate amylique..... ib.
Sulfate amylo-potassique..... 868
Sulfate amylo-barytique..... ib.
Sulfate amylo-calcique..... 869
Sulfate amylo-cobaltique..... ib.
Sulfate amylo-plombique..... ib.
Sulfate amylo-cuivrique..... ib.
Sulfate amylo-argentique..... ib.
Nitrate amylique..... ib.
Nitrite amylique..... ib.
Phosphite amylique..... 870
Phosphite amylique neutre..... 871
Biphosphite amylique..... ib.
Borates amyliques..... 872
Biborate amylique..... ib.
Borate biamylique..... 873

Pages.
Silicate biamylique..... 873
Oxalate amylique..... 874
Bioxalate amylique..... 875
Oxalate amylo-potassique..... id.
Oxalate amylo-calcique..... id.
Oxalate amylo-argentique..... id.
Oxaminate amylique..... id.
Carbonate amylique..... 876
Acétilorido-carbonate amylique..... id.
Urénocarbamate amylique..... id.
Formiate amylique..... 877
Acétate amylique..... id.
Bitartrate amylique..... 879
Tartrate amylo-calcique..... 880
Tartrate amylo-argentique..... id.
Valérianate amylique..... id.
Analyse plus profonde de l'éther amylique..... 881
Amyl..... 882
Sulfure amylique..... 883
Sulfhydrate amylique..... 883
Sulfure amylo-plombique..... 884
Sulfure amylo-cuivrique..... id.
Sulfurique amylo-mercurique..... id.
Transformations du sulfhydrate amylique..... 885
Acide sulfamylique..... id.
Sulfamylate potassique..... 886
Sulfamylate barytique..... id.
Sulfamylate plombique..... id.
Sulfamylate argentique..... id.
Bioxysulfocarbonate amylique..... id.
Oxysulfocarbonate amylo-potassique..... 887
Chlorure amylique..... id.
Bromure amylique..... 888
Iodure amylique..... 889
Cyanure amylique..... 890
IIIe Classe des Halides. — Nitrates et nitrites à base d'oxyde organique.. id.

FIN DE LA TABLE DU TOME SIXIÈME.

UNIVERS PITTORESQUE (BIBLIOTHÈQUE HISTORIQUE).

HISTOIRE ET DESCRIPTION DE TOUS LES PEUPLES,

De leurs religions, mœurs, coutumes, etc., rédigée par des savants, des voyageurs et des littérateurs distingués, la plupart membres de l'Institut. 60 vol. in-8°, avec 2,500 gravures représentant les sites principaux, les monuments anciens et modernes, les costumes, meubles, objets d'arts et autres.

Publiés par livraisons à 30 centimes. — Chaque volume se vend séparé.

GRÈCE, par M. Pouqueville, de l'Institut. 1 vol. orné de 112 planch. et de 2 cartes..... 6 fr.

GRÈCE sous la domination romaine, byzantine, turque, et depuis sa régénération. **ILLYRIE, SERVIE, VALACHIE, MOLDAVIE**, etc., par M. W. Bauney de Persles. (En publication.)

ITALIE, par M. le chev. Artaud, ancien chargé d'affaires à Florence et à Rome, membre de l'Ac. des Inscriptions et Belles-Lettres. 1 vol. orné de 96 pl. et de 2 cart.
SICILE, par M. de la Salle, correspondant de l'Institut, avec 24 pl..... } 6 fr.

ANGLETERRE, 3 volumes et 136 gravures, par MM. Galibert et Cl. Pellé, rédacteurs de la Revue britannique..... 18 fr.

ÉCOSSE, IRLANDE et fin de **l'ANGLETERRE**, par les mêmes. 1 vol. et 72 pl..... 6 fr.

ESPAGNE, par M. Joseph Lavallée. 1 v. 6 fr.

Continuation de l'**ESPAGNE** jusqu'à nos jours; suivie des **ILES BALÉARES**, par M. Frédéric Lacroix, de la **SARDAIGNE**, par M. de Grégory, et de la **CORSE**, par M. Friess de Colonne. 1 vol.

PORTUGAL, par M. Ferdinand Denys.

BELGIQUE et **HOLLANDE**, par M. Van-Hasselt. 1 vol. de 31 feuilles et 60 planches..... 6 fr.

SUISSE et **TYROL**, par M. de Golbéry, correspondant de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres. 1 fort vol. et 92 pl..... 6 fr.

TURQUIE, par M. Jouannin, 1er secr. interpr. du Roi, et par M. Van Gaver. 1 forts. et 100 pl. 6 fr.

POLOGNE, par M. Ch. Forster. 1 vol. de 22 f. et 56 pl..... 4 fr.

RUSSIE ET SIBÉRIE, par M. Chopin. *Crimée* et provinces asiatiques, *Circassie* et *Géorgie*, par M. C. Famin, et l'*Arménie*, par M. Boré, orientaliste. 2 vol. de 55 feuill. et 156 pl..... 12 fr.

VILLES HANSÉATIQUES, par M. Roux de Rochelle, président de la Société de géographie, ministre plenipot. à Hambourg. 1 vol. et 14 pl. 4 fr.

ALLEMAGNE, par M. Le Bas, membre de l'Acad. des Inscript. et Belles-Lettres, maître de conférences à l'École norm. 2 vol. de 62 f. et 200 pl. 12 fr.

AUTRICHE, *Bohême, Hongrie, Prusse, Saxe, Bavière, Hanovre*, et petits États de l'Allemagne, par le même. 1 très-fort vol. et planch. 6 fr.

DANEMARK, par M. Eyriès, membre de l'Institut; continué jusqu'à nos jours, par M. Chopin. 4 fr.

FRANCE, par M. Le Bas, membre de l'Académie des Inscriptions et Belles-Lettres, maître de conférences à l'École normale.

Première partie. *Annales historiques*. 2 vol. avec 33 cartes historiques coloriées, dressées par M. Dussieux..... 12 fr.

Deuxième partie, comprenant le *Dictionnaire encyclopédique de l'Histoire de France*. 12 volumes, avec 620 gravures représentant tout ce que la France a de remarquable.

Texte des 12 volumes..... 55 fr.
Planches, 3 volumes..... 25 fr.

TABLEAU général de l'**AFRIQUE ANCIENNE**, et histoire des *Vandales*, de *l'Afrique chrétienne*, *Cyrénaïque*, *Carthage*, *Numidie*, *Mauritanie*, par MM. d'Avezac, Dureau de la Malle, Yanoski et Lacroix. 1 vol..... 6 fr.

ÉGYPTE ANCIENNE, par M. Champollion-Figeac, conservateur à la Bibliothèque du Roi. 1 v. de 32 feuilles et 92 pl..... 6 fr.

ÉGYPTE, sous la domination arabe, française, et sous Méhemet-Ali, par MM. Marcel, membre de l'Expédition d'Égypte, Rey, et Perron d'Arvieux.

ILES DE L'AFRIQUE, par M. d'Avezac, conservateur des Archives de la Marine, contenant les îles de Malte, Açores, Madère, Canaries, Cap Vert, Fernando Po, Ascension, Sainte-Hélène, Bourbon, de France, Madagascar, Comores, Aminoutes, Seychelles, etc. 1 vol. (En publication.)

NUBIE, ABYSSINIE, SÉNÉGAMBIE, GUINÉE, Nigritie, Darfour, Kordofan, Zanguebar, Mozambique, Caffrerie, le Cap, etc., par MM. Am. Tastu, géographe du Ministère des Affaires étrangères, Cranzini et Noël Des Vergers. 1 vol. (En publication.)

ÉTATS BARBARESQUES, Maroc, Alger, Tunis, Tripoli, Fezzan et désert de Sahara, par MM. le capitaine Rozet, Marcel, orientaliste, et le docteur Hurter. (En publication.)

CHINE, par M. Pauthier, orientaliste. 1 vol. et 73 planches..... 6 fr.

CHINE MODERNE, *Japon*, Empire de Birman et d'Anam. (En publication.)

PERSE, par M. Dubeux, de la Bibliothèque royale. 1 vol. et 88 pl..... 6 fr.

INDE, par MM. de Jancigny, aide de camp du roi d'Oude, et X. Raymond, attaché à l'ambassade de Chine. 1 vol. et 88 pl..... 6 fr.

PALESTINE, par M. Munck, orientaliste; de la Bibliothèque du Roi. 1 très-fort vol. et 72 pl. 7 fr.

CHALDÉE, *Assyrie, Médie, Babylonie, Mésopotamie, Phénicie, Palmyrène*, par M. Lenormant, membre de l'Institut. (En publication.)

SYRIE ANCIENNE, par M. Yanoski, professeur d'histoire au Collége d'Henri IV, et **SYRIE MODERNE**, y compris l'histoire des Croisades, par M. J. David, orientaliste. 1 vol..... 6 fr.

ARABIE, par M. Noël Desvergers, orientaliste. 1 vol. et pl..... 6 fr.

TARTARIE, grande et petite, *Mongolie, Turcomans, Boukarie, Kirguis, Beloutchistan, Caboul, Afghanistan, Kalmouckie, Népaul, Thibet, Bokharie, Mantchourie, et de Siam, Cochinchine, Tonkin et île de Ceylan*, par M. Dubeux, conservateur à la Bibliothèque royale. (En publication.)

ASIE MINEURE ET ILES DE LA GRÈCE, par M. Le Bas, membre de l'Institut. (Sous presse.)

ÉTATS UNIS, par M. Roux de Rochelle, ministr. plénipot. auprès des États-Unis, président de la Soc. de géogr. 1 vol. avec 96 pl. et 1 carte. 6 fr.

PAYS SEPTENTRIONAUX, *Canada, Antilles*, et continuation de l'histoire des **ÉTATS-UNIS** jusqu'à nos jours, par MM. Frédéric Lacroix et Elias Regnault. 1 vol. (En publication.)

BRÉSIL, par M. Ferdinand Denys, conservateur à la Bibliothèque Ste-Geneviève. *Colombie* et *Guyanes*, par M. César Famin. 1 vol. avec 108 pl. 6 fr.

MEXIQUE, *Guatemala* et *Texas*, par M. de la Renaudière, vice-président de la Société de géographie. **PÉROU**, par M. Lacroix. 1 fort v. et 88 pl. 6 fr.

BUENOS-AYRES, *Paraguay, Uruguay, Chili*, par M. César Famin, consul de France. *Paraguay, Terres polaires, Iles de l'Océan*, par M. le colonel Rory de Saint-Vincent et par M. Ferdinand Lacroix. 1 vol. et 88 planches..... 6 fr.

MALAISIE ET POLYNÉSIE, précédées du Tableau général de l'Océanie, par M. de Rienzi, voyageur en Océanie. 2 forts vol., 304 pl. et cart. 12 fr.

MÉLANÉSIE, AUSTRALIE et fin de l'Océanie. 1 très fort vol., et 108 planch. et 1 carte..... 6 fr.